ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN 'T HOFF — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

FÜNFUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 90 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1906

Inhalt des fünfundfünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 20. März 1906.

Referate.

Heft 2.

Ausgegeben am 6. April 1906.

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 18. April 1906.

Referate.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 18. Mai 1906.

Seite

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 8. Juni 1906.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 26. Juni 1906.

Seite

Bücherschau.

Über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper.

Von

P. Walden.

Unter dem obigen Titel habe ich seinerzeit einen Vortrag erscheinen lassen[1]), der vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten wurde. Letzthin hat nun C. Winther im Juniheft dieser Zeitschrift[2]) eine Abhandlung veröffentlicht, welche diesen Vortrag, bzw. einige Stellen desselben, einer Besprechung und kritischen Beleuchtung unterzieht. Da hierbei gewisse Missverständnisse mit unterlaufen sind, so sehe ich mich veranlasst, den „Bemerkungen" von C. Winther einige Zurechtstellungen folgen zu lassen, sowie zur bessern Illustration neue experimentelle Daten mitzuteilen. Winthers Bemerkungen betreffen im wesentlichen folgende Probleme: 1. Wieviele Farben und Temperaturen sind bei Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens in Betracht zu ziehen? 2. Wie sind die Resultate auszudrücken? Nach einigen allgemeinen Wendungen sagt Winther: „Walden hat . . . an mehrern Stellen seines Vortrages auf die Probleme, die zunächst vorliegen, hingewiesen und dabei auch seine Methode und Berechnungsweise angeführt . . . , welche, auf seine grosse Autorität gestützt, in der Zukunft sicher in grossem Masse Nachahmung finden wird." Hierbei ist Winther überzeugt, „dass in der Zukunft sehr viel unnütze Arbeit gemacht werden wird, . . . wenn man mit den Methoden weiterarbeiten wird, wie sie bisher fast ausschliesslich im Gebrauch gewesen sind." Alsdann vermisst dieser Forscher „eine schärfere Betonung der Tatsache", „dass eine vergleichende Untersuchung des Drehungsvermögens mehrerer aktiver Körper sich nicht auf die Bestimmung der Drehung für eine Farbe (in der Regel Natriumlicht) und eine Temperatur (in der Regel 20°) beschränken kann." Nunmehr geht er über zur Kritik der Ausdrücke für die Rotationsdispersion; was die „Dispersionskoeffizienten" betrifft, so ist Winther mit mir noch „teilweise einig"; streng urteilt er dagegen über die „spezifische" und „molekulare Rotationsdis-

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38,** 345—409 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **52,** 200—208 (1905).

persion". Statt einer „schönen Konstanz" weisen die „spezifischen Dispersionen" „eine regellose Abnahme auf, die nichts besagt". Ja, die Sache wird noch schlimmer: „Dazu kommt auch die Gefahr, welche dem Gebrauch der „spezifischen Rotationsdispersion" an sich innewohnt. Wenn es allgemein Gebrauch wird, die Dispersion durch den Ausdruck $[\alpha]_{bl} - [\alpha]_r$ zu messen, liegt die Gefahr sehr nahe, dass man überhaupt nur α_{bl} und α_r (ausser dem unvermeidlichen α_D) bestimmt" (Seite 202). Der rettende Ausweg ist: „die „spezifische" und „molekulare Rotationsdispersion" ist also als Ausdruck für die Dispersion unbedingt zu verwerfen" (Seite 203). Des weitern gesteht Winther zu, dass der „Dispersionskoeffizient" für Vergleichungszwecke sehr gute Dienste leistet, gleich darauf beanstandet er aber die Verwendung des von mir zur allgemeinen Charakterisierung benutzten Quotienten $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, statt der andern Farben. Unmittelbar darauf gibt er zu, dass „an und für sich dies in der Regel gleichgültig" ist, dass die Dispersion normal dispergierender Substanzen fast überall regelmässig ist, und „als Ausdruck für die Dispersion ist also im allgemeinen einer der Dispersionskoeffizienten ebenso brauchbar wie alle vier". Trotzalledem ist aber die von mir gemachte Verwendung „nicht ganz einwandsfrei", denn: „Beim alleinigen Gebrauch der Koeffizienten blau : rot läuft man aber wieder Gefahr, dass nur diese zwei Farben berücksichtigt werden" (Seite 203). Um dieser neuen Gefahr zu entrinnen, ist es „also unbedingt notwendig, bei den Dispersionsuntersuchungen alle fünf Landoltschen Farben zu berücksichtigen" (Seite 203). — Auch die von mir adoptierte Bezugseinheit für die Dispersionskoeffizienten, α_r, wird von Winther kritisiert; „ganz abgesehen davon, dass die Landoltschen Filter . . . nicht immer ganz genau reproduziert werden können, . . . so ist es doch immerhin möglich, dass einmal in der Zukunft ein Satz von noch bessern Filtern dargestellt werden könnte," hierdurch würde der optische Schwerpunkt des jetzigen roten Filters ein anderer, und man wäre genötigt, sämtliche Dispersionskoeffizienten auf die neue Einheit umzurechnen. Herr Winther schlägt deshalb vor, „künftig alle Dispersionskoeffizienten auf Gelb als Einheit zu beziehen".

Was nun den Einfluss der Temperatur auf die Drehung betrifft, so findet Winther den von mir für zwei extreme Temperaturen t_1 und t_2 benutzten Ausdruck $t_{[\alpha]} = \frac{[\alpha]_{t_1} - [\alpha]_{t_2}}{[\alpha]_{t_2}(t_1 - t_2)}$ zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten $t_{[\alpha]}$ ungenügend, weil man hierbei die Maxima übersehen könnte. „Und dass solche ganz allgemein vorliegen, ist ja be-

kannt" (Seite 205 [? d. Ref.]). Damit wäre die Aufzählung der wesentlichsten Einwände des Herrn Winther erschöpft.

Meinerseits möchte ich nun folgendes bemerken. Inhalt und Form eines Vortrages weichen naturgemäss erheblich ab von dem Inhalt und der Darstellung in einer Abhandlung; der Vortragende muss mit dem Zuhörerkreise rechnen und ist durch sein Thema und die Zeit an gewisse Grenzen gebunden. Hat der Vortragende nun ein umfangreiches Problem gewählt, und soll er seinem Hörerkreise einen allgemeinen Überblick geben, so muss er selbstverständlich in grossen Zügen, in übersichtlicher Zusammenstellung das bisher Geleistete vorführen, mit absichtlicher Übergehung von Details allgemeine Regelmässigkeiten aufsuchen und die Aufmerksamkeit auf bisher vernachlässigte Fragen lenken, wobei er sich bemüht, den Einfluss verschiedener Faktoren durch möglichst mannigfaltige Beispiele zu illustrieren. Ich habe mich in meinem Vortrage keineswegs an die Spezialisten gewandt, welche das optische Drehungsvermögen zum Gegenstande ihrer Forschung gemacht haben: mir schwebten jene Fachgenossen vor, die als Schöpfer neuer aktiver Körper erstmalig solche synthesieren und auch das Drehungsvermögen studieren. Da erschien es mir als eine Pflicht, nicht sowohl die „Methode und Berechnungsweise der Resultate", als vielmehr die Notwendigkeit und Bedeutung einer möglichst allseitigen optischen Untersuchung hervorzuheben. Bei welchen Temperaturen und Konzentrationen, in welchen Lösungsmitteln und für wieviele Farben die Beobachtungen angestellt werden, hängt ja von den Substanzmengen, sowie von den Hilfsmitteln und der Individualität jedes Forschers ab: dass eine mit all jenen Faktoren rechnende Untersuchung aber gerade die fernere Erkenntnis des Molekularbaues der aktiven Stoffe wesentlich fördern dürfte, dies wiederholt hervorzuheben und durch Beispiele zu belegen, war mein Hauptziel. Und ich glaube, dass vorderhand diese Arbeitserweiterung wichtiger ist, als jede Diskussion über Methode und Berechnungsweise der einzelnen Beobachtungen. Man überschaue nur das bisherige grosse optische Material, wie es in Landolts „optischem Drehungsvermögen" vorliegt, und man wird zugeben, dass der Rolle jener Faktoren, auf die ich in meinem Vortrage hingewiesen, also der Lichtart, der Konzentration, dem Lösungsmittel und der Temperatur, gerade von seiten der synthesierenden Chemiker bedauerlicherweise zu wenig Bedeutung beigemessen worden ist. Von dieser Seite muss neues Material und eine anders geartete Untersuchung erhofft werden.

Daher teile ich auch nicht die Befürchtung Winthers, dass in der Zukunft sehr viel unnütze Arbeit gemacht werden wird, „wenn man

mit den Methoden weiterarbeiten wird, wie sie bisher fast ausschliesslich in Gebrauch gewesen sind". Möge nur die optische Untersuchung überhaupt eifrig betrieben werden! Mögen neue Mitarbeiter gerade in den Kreisen der organischen Chemiker erstehen: bei ihrer Schaffensarbeit sollen sie die neugewonnenen aktiven Individuen nicht nur nebenher, sondern zielbewusst und möglichst eingehend auf das Drehungsvermögen hin charakterisieren: andernfalls entschwindet für immer oder auf lange Jahre hinaus ein kostbares und mannigfaltiges Untersuchungsmaterial, — die bedeutsamen Probleme der Rotationschemie können aber nur unter Verwendung eines sehr umfangreichen und verschiedenartigen Materials der Lösung nahe gebracht werden. — Wenn Winther (loc. cit.) von „meiner Methode und Berechnungsweise" spricht und vermutet, dass dieselben, „gestützt auf (bzw. durch) meine Autorität, in der Zukunft sicher in grossem Masse Nachahmung finden wird," so kann ich dieser Annahme keine Bedeutung beimessen, — spricht doch Winthers eigenes Vorgehen gegen diesen Autoritätsglauben! Vermisst Winther seinerseits eine schärfere Betonung der Tatsache, dass nicht allein eine Temperatur und eine Farbe zur Untersuchung benutzt werden möge, so vermisse ich meinerseits eine objektive Berechtigung zu dieser Beanstandung: jeder Leser kann sich leicht überzeugen, dass für meine eigenen Messungen Temperaturen benutzt worden sind, die das Intervall von -65 bis $+165^{0}$ umfassen (vgl. 365—366, 371—372, 385—388); ferner hebe ich wiederholt die grosse Rolle der Temperatur für die Drehungsgrössen hervor und weise eindringlich darauf hin, wie die Temperaturkoeffizienten bei der Entscheidung von Konstitutionsfragen mitzuwirken berufen sein dürften (Seite 363, 367); schliesslich verweile ich beim Temperatureinfluss, wo es sich um die Wechselbeziehung zwischen der Drehungsgrösse und der Polymerie handelt (Seite 380 ff.). In gleicher Weise widme ich ein eigenes Kapitel dem Einfluss der Lichtart; hierbei wird die Bedeutung der Rotationsdispersion gebührend betont und durch Beispiele gezeigt, dass und wie die Dispersionskoeffizienten usw. zur Charakterisierung von optisch-aktiven Individuen nützlich sein können; indem ich die bisherige Vernachlässigung dieser Seite der Rotationschemie bedaure, weise ich auf die Landoltschen Lichtfilter hin, durch welche die Untersuchung so bequem gemacht worden ist, und spreche ausdrücklich von den fünf Farben dieser Filter (Seite 367—370).

Hinsichtlich der Kritik, die Winther den Ausdrücken für die Rotationsdispersion widmet, wäre folgendes in Erinnerung zu bringen: die von mir benutzten Berechnungsweisen und Bezeichnungen, wie

„Dispersionskoeffizient", „spezifische Rotationsdispersion" und „molekulare Rotationsdispersion" sind keineswegs neu und von mir in dem genannten Vortrag erstmalig angewandt worden. Die Bedeutung der „Dispersionskoeffizienten" ist schon von Biot erkannt worden; die „spezifische Rotationsdispersion" als charakteristische Konstante findet sich in Landolts klassischem Werk[1]) aufgeführt, sie ist von Guye[2]) und seinen Schülern wiederholt und mit Erfolg benutzt worden; die „molekulare Rotationsdispersion"[3]) findet bereits seit 1903 ihre Anwendung. Wenn Winther mit seiner Kritik erst jetzt hervortritt, wenn er in der Verwendung dieser Ausdrücke sogar „eine Gefahr" erblickt und sie „unbedingt" verwirft, so muss diese Furcht und ein solches drakonisches Urteil jeden Unparteischen befremden: man muss doch Landolt und Guye auch als Autoritäten in Fragen des Drehungsvermögens bezeichnen, und anderseits ist bisher gar keine Gefährdung der Forschung durch jene Ausdrücke konstatiert worden! Ob es künftighin allgemeiner Brauch werden könnte — wie Winther als möglich voraussetzt —, dass die Rotationsdispersion allein durch die Ausdrücke $[\alpha]_{bl} - [\alpha]_r$, bzw. $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$ gemessen wird, wobei also nur α_{bl} und α_r (neben α_D) ermittelt werden würden, sollte uns gegenwärtig nicht beunruhigen; ich persönlich trage kein Bedenken, nach wie vor die Drehung für möglichst viele Farben zu ermitteln: in meinem Vortrage führe ich die fünf Farben der Landoltschen Lichtfilter namentlich an, nirgendwo empfehle ich die Anwendung von nur zwei (oder drei) Farben, etwa Blau und Rot, wohl aber betrachte ich als zukünftiges Ideal, dass man mit sechs bis elf und noch mehr Farben experimentiere, wie es früher geschah (vgl. z. B. die Untersuchungen an Quarz, Rohrzucker, Santoninderivaten, Weinsäure u. a.). Dass in meinem Vortrag dem Ausdruck $[\alpha]_{bl} - [\alpha]_r$, bzw. $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$ eine besondere Verwendung gegeben worden ist, wobei die Beziehungen zwischen den Drehungen bei andern Farben nicht besonders aufgeführt worden sind, entsprang lediglich dem Prinzip der Übersichtlichkeit und wissenschaftlichen Ökonomie: da α_v oft schwierig oder nicht genügend genau bestimmt werden kann, demnach für viele Substanzen nur α_{bl}, α_{gr}, α_D und α_r mir vorlagen, da ich aber die verschie-

---

[1]) Optisches Drehungsvermögen 1898, 133.

[2]) Guye und Jordan, Compt. rend. **122**, 883 (1896); siehe auch Guye und Wassmer, Journ. Chem. Phys. **1**, 260 (1903).

[3]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 781 (1903), sowie Guye und Wassmer, loc. cit.

denen Individuen auf ihr Verhalten den gleichen Lichtarten gegenüber prüfen wollte, da schliesslich die von mir zum Vergleich herangezogenen Körper eine normale Dispersion besitzen, so konnte mein Ziel — die Rotationsdispersion dieser Substanzen kurz zu charakterisieren — am ehesten durch eine Vergleichung der Drehungswerte bei den beiden extremen Farben, also Blau und Rot, erreicht werden. Daher also die Wahl von $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, bzw. $[\alpha]_{bl} - [\alpha]_r$. Dass mein für allgemeine Orientierungszwecke wohl brauchbares Verfahren die von Winther geschilderten „Gefahren" für die Zukunft bringen kann, halte ich nach dieser Erklärung für ausgeschlossen. Nicht ausschliesslich soll der Vergleich zwischen α_{bl} und α_r geführt werden, wohl aber kann für normal dispergierende Körper der Vergleich dieser beiden Drehungswerte in erster Reihe uns schnell über die Rotationsdispersion informieren.

Nach meinem Dafürhalten und nach dem Vorgange von Landolt, Guye u. a. sollte die Rotationsdispersion auch fernerhin sowohl mit Hilfe der „Dispersionskoeffizienten", als auch unter Verwendung der „spezifischen", bzw. „molekularen Rotationsdispersion" charakterisiert werden. Die Dispersionskoeffizienten allein geben uns noch keine Möglichkeit, die Werte der Drehung für die entsprechenden Lichtarten und die Unterschiede dieser Drehungswerte zu erkennen; die gemeinsame Verwendung der Quotienten, z. B. $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, und der Differenzen, z. B. $[\alpha]_{bl} - [\alpha]_r$, liefert uns erst das Material zum Einblick in die vorliegenden Grössenverhältnisse. Dabei kann es vorkommen, dass die verschiedenartigsten Körper hinsichtlich der Quotienten eine Übereinstimmung zeigen, also konstitutive Unterschiede beider Körper nicht zur Anschauung gelangen, wohl aber zeigt sich eine individuelle Verschiedenheit in der Dispersion, wenn wir gleichzeitig die Differenzen betrachten, wie sie in den „spezifischen Dispersionen" zutage treten, — auch das Umgekehrte kann eintreten. Der Sinn beider Ausdrücke ist ein ganz verschiedener, und gerade dieser Umstand ermöglicht uns, die gesuchten Dispersionsverhältnisse von verschiedenen Seiten zu beleuchten. Ferner ist noch zu betonen, dass ein Zusammenhang zwischen der Rotationsdispersion und der gewöhnlichen Dispersion sowohl für homogene aktive Stoffe, als auch für ihre Lösungen in diversen inaktiven Solvenzien am ehesten mit Hilfe der spezifischen Rotationsdispersion aufgefunden werden kann.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass beim Vergleich der isomeren aktiven Stoffe, beim Studium der konstitutiven Faktoren,

der Konfiguration, der Bindungsart usw., des Einflusses der Homologie, sowie bei der Gegenüberstellung molekularer Mengen verschiedener aktiver Körper, die „spezifische“ und die „molekulare Rotationsdispersion“ von wesentlichem Nutzen sein kann, bzw. gewesen ist. Also, nicht „unbedingt“ verwerfen — wie Winther fordert — sollen wir ein Hilfsmittel, das uns tiefere Einblicke in die Konstitution der aktiven Molekel und in den Zusammenhang zwischen Drehungsgrösse und Molekularbau gewähren kann: dagegen sollen wir unbedingt und gemeinsam sowohl den Dispersionskoeffizienten, als auch die spezifische (molekulare) Rotationsdispersion verwenden.

Des weitern bemängelt Winther die bisher allgemein übliche Methode, die Dispersionskoeffizienten auf Rot zu beziehen: statt dessen soll als Einheit Gelb benutzt werden. Wenn es nun an und für sich einerlei ist, worauf man die Dispersionskoeffizienten bezieht, so erscheinen mir die Gründe Winthers keineswegs stichhaltig, um den bisher üblichen Modus aufzugeben und die kleinste, daher naturgemässe Einheit Rot gegen Gelb auszutauschen. Winther geht von der Möglichkeit aus, „dass einmal in der Zukunft ein Satz von noch bessern Filtern dargestellt werden könnte, wodurch auch der optische Schwerpunkt des gewöhnlich benutzten roten Filters ein anderer als jetzt werden wird,“ — man müsste alsdann alle bis dahin bestimmten Dispersionskoeffizienten auf die neue Einheit umrechnen. Das ist ohne weiteres zuzugeben, aber — mir scheint, dass „ein Satz von noch bessern Filtern“ nicht allein den optischen Schwerpunkt des roten, sondern auch den des grünen, hellblauen und dunkelblauen Filters verschieben dürfte! Alsdann ist es unvermeidlich, dass wir alle Dispersionskoeffizienten umrechnen, und dabei ist es belanglos, ob sie bisher auf Gelb oder auf Rot bezogen waren. Wir wollen in der Zukunft nicht allein bessere Lichtfilter voraussetzen, sondern zugleich hoffen, dass mit ihnen eine Neubestimmung der Drehungswerte stattfinden wird, indem die Messinstrumente noch weiter vervollkommnet sein, und — was wesentlicher ist — die optisch-aktiven Stoffe in grösserer Anzahl, Reinheit und Zugänglichkeit den Forschern zur Disposition stehen werden.

Was schliesslich die Einwände Winthers gegen meine Berechnung der Temperaturkoeffizienten betrifft, so entfallen dieselben nach dem bereits Gesagten von selbst. Ich beabsichtigte nicht, eine Anleitung zu geben, wieviele Temperaturen zur erschöpfenden Charakterisierung der Drehungsänderungen eines aktiven Stoffes notwendig sind; ich habe auch nicht die Frage tangiert, wie man im allgemeinen die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten $[\alpha]$-Werte zur Aufstellung einer

Temperaturkonstante rechnerisch verwerten soll. Dagegen habe ich an der Hand meines eigenen, gewiss unvollständigen Materials, das auf zwei weit auseinanderstehende Temperaturgrade (20 und 100°) Bezug nimmt, einen Überblick über den Einfluss der Temperatur auf die Drehung überhaupt geben wollen; dementsprechend mussten nun auch die Daten anderer Forscher umgeformt werden. Hieraus resultierte die Notwendigkeit jener einfachsten Formel für die zwei Grenztemperaturen; um Missverständnisse von vornherein auszuschliessen, habe ich den von mir für ganz spezielle Zwecke und Versuchsbedingungen gewiss zulässigen Temperaturkoeffizienten $t_{[\alpha]}$ nur als bedingt gültig hingestellt. Dass nun ungeachtet dessen dieser spezielle Fall von Winther verallgemeinert wird, wobei er sachgemäss zu schlimmen Konsequenzen gelangt, ist Charaktersache. Meinerseits ist nicht unterlassen worden, auf die Notwendigkeit und Bedeutung einer eingehenden Durchforschung des Temperatureinflusses hinzuweisen; dass man in solchen Fällen zu kompliziertern Formeln Zuflucht zu nehmen hat, glaubte ich als selbstverständlich voraussetzen zu müssen, und welcher Art Ausdrücke in analogen Fällen bisher in Frage gekommen sind, ist aus den zahlreichen Untersuchungen[1]), z. B. am Rohrzucker, Invertzucker, Fruktose, Galaktose, Maltose, leicht zu ersehen.

Neben der Klärung der oben dargelegten Missverständnisse bezweckte ich noch, Messungsergebnisse an verschiedenen optisch-aktiven Stoffen zu geben. Es sind dies gerade diejenigen Daten, welche in meinem Vortrage eine summarische Verwendung gefunden haben, ohne dass ich die Details mitteilen konnte. Diese Untersuchungen sind bereits vor langer Zeit (1896—1897) von mir und meinem sachkundigen Mitarbeiter, Herrn Dr. Th. v. Horlacher, ausgeführt worden; sie betreffen eine Schar von aktiven Individuen, welche von mir kurz vorher[2]) zu andern Zwecken auf die Drehungsgrösse studiert worden waren und die Rolle der konstitutiven Faktoren illustrieren sollten: es sind das Derivate des *l*-Amylalkohols, der aktiven Phenylglykolsäure, der *l*-Äpfelsäure und der aktiven Halogenbernsteinsäuren. In der Folgezeit hat sich durch die schönen Untersuchungen von Marckwald und seinen Schülern eine einfache Methode ergeben, die Aktivität und Reinheit des *l*-Amylalkohols in ungeahnter Weise zu steigern; da nun für

---

[1]) Vgl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen, S. 516, 524, 526, 530, 535 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **15**, 638 (1894); **17**, 245. 705 (1895); **20**, 277. 569 (1896).

meine Amylderivate noch der früher zugängliche *l*-Amylalkohol mit der Drehung $[\alpha]_D^{20} = -4 \cdot 78^0$ als Ausgangsmaterial gedient hatte, so sind die an solchen Präparaten ermittelten Drehungswerte erheblich niedriger; für Vergleichungszwecke sind sie trotzdem brauchbar und wertvoll. Dagegen weisen die von mir seinerzeit dargestellten Derivate der *l*-Äpfelsäure hinsichtlich ihrer Drehungsgrössen eine befriedigende Übereinstimmung mit den bisher wohl reinsten Präparaten von Anschütz und Reitter auf. Was schliesslich die aktiven Halogenbernsteinsäureester betrifft, so haben meine weitern Untersuchungen ebenfalls zu höhern Drehungen geführt. Wenn demnach die unten mitzuteilenden Daten der spezifischen Drehung für die *l*-Amylderivate und Halogenbernsteinsäureester von den absoluten Werten abweichen, so wird dadurch die Verwendung der Zahlen nicht wesentlich geschmälert; namentlich die Ermittlung der Dispersionskoeffizienten wird davon nicht betroffen, da es sich um Verhältniszahlen und inaktive Beimengungen derselben Körper, nur in racemisierter Form, handelt.

Zum Studium der Dispersionserscheinungen wurden sowohl homogene aktive Körper, als auch Lösungen derselben in verschiedenen organischen (nichtdrehenden) Lösungsmitteln herangezogen. Im letztern Fall trat noch die Frage nach dem Einfluss der Natur des Solvens und der Konzentration in den Vordergrund. Endlich wurde in grossen Zügen auch der Einfluss der Temperatur verfolgt, wobei die Messungen meist bei 20 und 100° durchgeführt wurden. Von den dieserart studierten Substanzen habe ich in der nachfolgenden Mitteilung mehrere nicht beschrieben; es wurden fortgelassen: zwölf einfache und substituierte Weinsäureester, da solche inzwischen von andern Forschern teils eingehend studiert worden sind, teils noch gegenwärtig besonders untersucht werden (vgl. die umfangreichen Messungen von Frankland und seinen Schülern, sowie von Winther), und ca. 25 Derivate des *l*-Amylalkohols, von welchen ein Teil bereits von Guye und seinen Schülern gemessen worden ist.

Die Bedeutung der im folgenden benutzten Zeichen und Formeln ist:

t = Beobachtungstemperatur;

$d = d_{t/4}$ = spezifisches Gewicht der flüssigen aktiven Substanz bei t^0, bezogen auf Wasser von 4° und Vakuum;

c = Konzentration des gelösten aktiven Stoffes, d. h. Gramme auf 100 ccm Lösung;

M = Molekulargewicht des aktiven Körpers;

l = Länge der gemessenen Flüssigkeitsschicht in Dezimetern;

α_r, α_D, α_{gr}, α_{bl} und α_v = der beobachtete Drehungswinkel für die roten grünen, blauen (hellblauen) und violetten (dunkelblauen) Strahlen der entsprechenden Landoltschen Farbenfilter, zugehörig zur Rohrlänge l;

$[\alpha]$ = spezifische Drehung $= \frac{\alpha}{d \cdot l}$, bzw. $\frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}$, bezogen auf die benutzte Lichtart;

$[M] = \frac{[\alpha] \cdot M}{100}$ = molekulare Drehung;

D.-K. = Dispersionskoeffizient $\frac{\alpha_v}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_D}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_r}{\alpha_r}$;

$[\delta]_{v/r}$ = spezifische Rotationsdispersion: $([\alpha]_v - [\alpha]_r)$ = totale Rotationsdispersion, d. h. der Unterschied der Drehung für die beiden extremen Farben, bzw. $[\delta]_{bl/r} = ([\alpha]_{bl} - [\alpha]_r)$ usw.;

$[\Delta]_{v/r}$ = (totale) molekulare Rotationsdispersion $= ([\alpha]_v - [\alpha]_r) \frac{M}{100}$, bzw. $[\Delta]_{bl/r}$ usw.;

Rel. R.-D. $= \frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = \frac{[\alpha]_v - [\alpha]_r}{[\alpha]_{gr}} = \frac{[\delta]_{v/r}}{[\alpha]_{gr}}$ = relative Rotationsdispersion, bezogen auf die grünen[1]) Strahlen;

$\frac{(n_{H_\gamma} - n_C) M}{d_{t/4} \cdot 100}$ = molekulare (gewöhnliche) Dispersion für die Fraunhoferschen Linien H_γ und C;

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ = Temperaturquotient, welcher angibt, um wieviel grösser die Drehung bei 100° ist als bei 20°;

$t_{[\alpha]}$ = Temperaturkoeffizient $= \frac{[\alpha]^{20} - [\alpha]^{100}}{[\alpha]^{100} \cdot (20 - 100)} = -\frac{1}{80}\left(\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} - 1\right)$.

Hierbei entsprechen die benutzten Farben den folgenden Wellenlängen und Fraunhoferschen Linien:

Rot = r: 718—638 $\mu\mu$ (nach Landolt: 718—639 $\mu\mu$; optischer Schwerpunkt = 665·9 $\mu\mu$), entsprechend C = 656·3 $\mu\mu$.

Grün = gr: 574—499 $\mu\mu$ (nach Landolt: 540—504 $\mu\mu$; optischer Schwerpunkt = 533·0 $\mu\mu$), entspricht E = 527·0 $\mu\mu$.

Blau = bl: 531—495—455 $\mu\mu$ (nach Landolt: 526—494—454; optischer Schwerpunkt = 488·5 $\mu\mu$), entspricht F = 486·1 $\mu\mu$.

Dunkelblau = v: 480—403 $\mu\mu$ (nach Landolt: 478—410 $\mu\mu$; optischer Schwerpunkt = 448·2), entspricht H_γ = 434 $\mu\mu$.

---

[1]) Es sei ausdrücklich bemerkt, dass die grüne Lichtart im nachstehenden nur aus praktischen Gründen gewählt wurde, weil die Daten für die D-Linie nicht durchweg zur Verfügung standen, andernfalls wäre der Ausdruck $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_D}$ zu bevorzugen.

I. Homogene optisch-aktive Substanzen.

A. Derivate des 1-Amylalkohols.

Tabelle 1. Malonsäure-*l*-amylester, $CH_2(COOC_5H_{11})_2$, $M = 244$.

$t = 20^\circ$; $d_{20/4\,\text{vac.}} = 0.9657$; $l = 1$.

Lichtart		r	gr	bl	v
α	=	$+2.36^\circ$	$+3.94^\circ$	$+4.56^\circ$	$+6.11^\circ$
$[\alpha]$	=	$+2.44^\circ$	$+4.00^\circ$	$+4.72^\circ$	$+6.33^\circ$
Disp.-Koeff.	=	$r/r = 1$	$gr/r = 1.64$	$bl/r = 1.94$	$v/r = 2.59$

Sp. R.-D. $= [\delta]_{v/r} = 3.89^\circ$. Rel. R.-D. $= 0.97$.

$t = 100^\circ$; $d_{100/4\,\text{vac.}} = 0.8923$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	$+2.19^\circ$	$+3.56^\circ$	$+4.24^\circ$	$+5.70^\circ$
$[\alpha]$	=	$+2.45^\circ$	$+3.99^\circ$	$+4.75^\circ$	$+6.39^\circ$
Disp.-Koeff.	=	1	1.63	1.94	2.60

$[\delta]_{v/r} = 3.96^\circ$; $[\Delta]_{v/r} = 9.7^\circ$. Rel. R.-D. $= 0.99$.

Um die Rolle der Temperatur für die Dispersionsphänomene zu verfolgen, vergleichen wir die auf gleiche Farben bezogenen spezifischen Drehungen bei 100 und 20°, also:

$$\frac{[\alpha]_r^{100}}{[\alpha]_r^{20}} = \frac{2.45}{2.44} = 1.004; \quad \frac{[\alpha]_{gr}^{100}}{[\alpha]_{gr}^{20}} = \frac{3.99}{4.00} = 0.998; \quad \frac{[\alpha]_{bl}^{100}}{[\alpha]_{bl}^{20}} = \frac{4.75}{4.72} = 1.006;$$

$$\frac{[\alpha]_v^{100}}{[\alpha]_v^{20}} = \frac{6.39}{6.33} = 1.009; \quad t_{[\alpha]} = 0.$$

Das Verhältnis der Drehungen bei 100 und 20° ist für alle Farben praktisch das gleiche, d. h. die Temperatursteigerung verändert die Dispersion nicht; ferner ist der Quotient $\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ i. M. $= 1.004$, d. h. die spezifische Drehung nimmt mit der Temperatur überaus wenig zu, bzw. bleibt konstant, oder der Temperaturkoeffizient ist für diesen Ester mit Bezug auf alle Farben praktisch gleich Null.

Tabelle 2. *l*-Amylmalonsäureäthylester, $C_5H_{11} - CH(COOC_2H_5)_2$, $M = 230$.

$t = -6^\circ$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	$+8.24^\circ$	$+13.61^\circ$	$+15.71^\circ$	$+19.92^\circ$
Disp.-Koeff.	=	1	1.65	1.91	2.42

$t = 20^\circ$; $d_{20/4\,\text{vac.}} = 0.9665$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	$+7.46^\circ$	$+12.38^\circ$	$+14.38^\circ$	$+18.31^\circ$
$[\alpha]$	=	$+7.72^\circ$	12.81°	14.88°	18.95°
Disp.-Koeff.	=	1	1.66	1.92	2.45

$[\delta]_{v/r} = 11.23^\circ$. Rel. R.-D. $= 0.89$.

$t = 100^\circ$; $d = 0.8922$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	$+5.31^\circ$	$+8.81^\circ$	$+10.37^\circ$	$+13.26^\circ$
$[\alpha]$	=	$+5.95^\circ$	$+9.87^\circ$	$+11.62^\circ$	$+14.87^\circ$
Disp.-Koeff.	=	1	1.66	1.95	2.50

$[\delta]_{v/r} = 8.92^\circ$; $[\Delta]_{v/r} = 20.5^\circ$. Rel. R.-D. $= 0.90$.

Temperaturquotient:

$$\frac{[\alpha]_r^{100}}{[\alpha]_r^{20}} = 0.771\,; \quad \frac{[\alpha]_{gr}^{100}}{[\alpha]_{gr}^{20}} = 0.771\,; \quad \frac{[\alpha]_{bl}^{100}}{[\alpha]_{bl}^{20}} = 0.778\,; \quad \frac{[\alpha]_v^{100}}{[\alpha]_v^{20}} = 0.785\,;$$

im Mittel 0.776.

$$\text{Temperaturkoeffizient } t_{[\alpha]} = -\frac{1}{80}\left(\frac{1}{0.776} - 1\right) = -0.0036\,.$$

Es fällt auf, dass diese aktive Verbindung, in welcher der asymmetrische Rest eine andere Position einnimmt, als im ersten Beispiel, und zwar in der Nähe des labilen Methylenrestes, nicht so sehr die Dispersionskoeffizienten $\left(\text{namentlich } \frac{\alpha_v}{\alpha_r}\right)$, als die spezifische Rotationsdispersion ändert. Die Dispersionskoeffizienten sind im ersten Fall von der Temperatur unabhängig, im zweiten Beispiel weisen sie eine schwache Tendenz zum Steigen auf, wenn die Temperatur steigt; die spezifische Rotationsdispersion ist in Tabelle 1 bei zunehmender Temperatur konstant geblieben, in Tabelle 2 zeigt sie aber eine starke Abnahme, und der Temperaturquotient $\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ erreicht für diesen Körper einen auffallend geringen Wert, im Mittel $= 0.776$, demnach ist $t_{[\alpha]} = -0.0036$.

Schon an der Hand dieser zwei Typen ergibt sich die Tatsache, dass nicht der Dispersionskoeffizient allein, sondern in noch höherm Masse die spezifische Rotationsdispersion und jener Temperaturquotient die konstitutiven Eigenarten der aktiven Verbindungen widerzuspiegeln vermag.

Tabelle 3. Bernsteinsäure-*l*-diamylester, $(CH_2COOC_5H_{11})_2$; $M = 258$.

$t = 20^\circ$; $d = 0.9592$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	$+2.70^\circ$	4.45°	5.25°	$+6.76^\circ$
$[\alpha]$	=	$+2.81^\circ$	4.64°	5.47°	$+7.04^\circ$
Disp.-Koeff.	=	1	1.65	1.95	2.50

Sp. R.-D. $= [\delta]_{v/r} = 4.23^\circ$. Rel. R.-D. $= 0.91$.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}9076$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 2·29°	3·77°	4·46°	+ 5·73°
$[\alpha]$	=	+ 2·52°	4·15°	4·91°	6·31°
Disp.-Koeff.	=	1	1·65	1·95	2·50

Sp. R.-D. = $[\delta]_{v/r}$ = 3·79°; $[\Delta]_{v/r}$ = 9·8°. Rel. R.-D. = 0·91.

Temperaturquotient $\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$: r = 0·897 gr = 0·894 bl = 0·898 v 0·896

im Mittel = 0·896.

$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}}$ = 1·116; $t_{[\alpha]}$ = — 0·0015.

Tabelle 4.

Methylbernsteinsäure-*l*-diamylester, $\begin{matrix} CH_3.CHCOOC_5H_{11} \\ | \\ CH_2COOC_5H_{11} \end{matrix}$; $M = 272$.

$t = 20°$; $d = 0{\cdot}9529$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 2·61°	4·35°	5·03°	+ 6·57°
$[\alpha]$	=	+ 2·74°	4·57°	5·28°	+ 6·90°
Disp.-Koeff.	=	1	1·67	1·93	2·52

Sp. R.-D. = $[\delta]_{v/r}$ = 4·16°. Rel. R.-D. = 0·91.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}8826$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 2·30°	3·76°	4·45°	+ 5·69°
$[\alpha]$	=	+ 2·61°	4·26°	5·04°	+ 6·44°
Disp.-Koeff.	=	1	1·64	1·94	2·48

R.-D. $[\delta]_{v/r}$ = 3·83°; $[\Delta]_{v/r}$ = 10·4°. Rel. R.-D. = 0·90.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ = r = 0·953 gr = 0·932 bl = 0·953 v = 0·933

im Mittel = 0·943.

bzw. $\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}}$ = 1·064; $t_{[\alpha]}$ = — 0·00080.

Tabelle 5.

Korksäure-*l*-diamylester, $(CH_2)_6<\begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ COOC_5H_{11} \end{matrix}$; $M = 314$.

$t = 20°$; $d = 0{\cdot}9395$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 1·95°	3·29°	3·75°	+ 4·94°
$[\alpha]$	=	+ 2·08°	3·50°	3·99°	+ 5·26°
Disp.-Koeff.	=	1	1·68	1·92	2·53

$[\alpha]_{v/r}$ = 3·18°. Rel. R.-D. = $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·92.

$t = 100^\circ$; $d = 0.8708$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	$+1.74^\circ$	2.94°	3.44°	$+4.48^\circ$
$[\alpha]$ =	$+2.00^\circ$	3.37°	3.90°	$+5.15^\circ$
Disp.-Koeff. =	1	1.68	1.95	2.57

$[\delta]_{v/r} = 3.15^\circ$; $[\varDelta]_{v/r} = 9.9^\circ$. Rel. R.-D. = 0.93.

$$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0.962 \quad gr = 0.954 \quad bl = 0.975 \quad v = 0.979$$

im Mittel = 0.967.

$$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1.034: \quad t_{[\alpha]} = -0.00043.$$

Die Körper der Tabellen 1, 3, 4, 5 gehören der homologen Reihe der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ an; mit ihrer Hilfe lässt sich der Einfluss der Homologie auf die Rotationsdispersion illustrieren.

	Dispers.-Koeff. bei 20°	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ bei 20°	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ bei 100°	$[\delta]_{v/r}$ bei 20°	$[\varDelta]_{v/r}$ bei 100°	$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$	$t_{[\alpha]}$
Malonsäurediamylester	1; 1.64; 1.94; 2.59	0.97	0.99	3.89°	9.7°	1.004	± 0
Amylmalonsäureester	1; 1.65: 1.91; 2.42	0.89	0.90	(11.23)	(20.5)	(0.776)	− 0.0036
Bernsteinsäurediamylester	1; 1.65; 1.95; 2.50	0.91	0.91	4.23	9.8	0.896	− 0.0015
Methylbernsteinsäurediamylester	1; 1.67; 1.93, 2.52	0.91	0.90	4.16	10.4	0.943	− 0.00080
Korksäurediamylester	1; 1.68; 1.92; 2.53	0.92	0.95	3.18	9.9	0.967	− 0.00043
im Mittel	1; 1.66; 1.93; 2.53	0.93	0.93		9.9		

Es zeigt sich also, dass

1. die Dispersionskoeffizienten in der homologen Esterreihe:

$$CH_2(COOC_5H_{11})_2 \text{ bis } (CH_2)_6(COOC_5H_{11})_2$$

praktisch konstant bleiben,

2. die Steigerung der Temperatur von 20 auf 100° diese Konstanz nicht alteriert,

3. die relative Rotationsdispersion ebenfalls für alle Glieder gleich und von der Temperatur unabhängig ist,

4. die spezifische Rotationsdispersion sowohl beim Übergang von einem Typus zum andern, als auch bei Veränderungen der Temperatur veränderlich ist,

5. die molekulare Rotationsdispersion dagegen für die ganze Reihe (bei 100°) einen mittlern Wert $[\varDelta]_{v/r} = 9.9^\circ$ aufweist.

6. der Temperaturquotient $\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ für alle Farben den gleichen Betrag besitzt, jedoch je nach dem Ester einen charakteristischen Wert repräsentiert, bzw.

7. sämtliche Ester negative Temperaturkoeffizienten $t_{[\alpha]}$ haben, welche für jeden einzelnen Ester durchaus charakteristisch und von der Lichtart unabhängig sind. Je labiler der Ester (vgl. z. B. Tabelle 2), um so grösser ist $t_{[\alpha]}$.

Tabelle 6. Glykolsäure-*l*-amylester, $CH_2OH.COOC_5H_{11}$, $M = 146$.

$t = 20°$; $d = 1·0045$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 1.58°	2·73°	3·15°	+ 4·08°
$[\alpha]$	=	+ 1·57°	2·72°	3·14°	+ 4·06°
Disp.-Koeff.	=	1	1·73	2·00	2·60

Sp. R.-D. $[\delta]_{v/r} = 2·49°$; $[\Delta]_{v/r} = 3·64°$. Rel. R.-D, = 0·92.

$t = 100°$; $d = 0·9063$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 1·43°	2·48°	2·89°	+ 3·77°
$[\alpha]$	=	+ 1·58°	2·74°	3·19°	+ 4·15°
Disp.-Koeff.	=	1	1·73	2·02	2·64

$[\delta]_{v/r} = 2·57°$; $[\Delta]_{v/r} = 3·75$. Rel. R.-D. = 0·94.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 1·006 \quad gr = 1·007 \quad bl = 1·016 \quad v = 1·022$;

im Mittel = 1·013.

$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 0·987$; $t_{[\alpha]} = + 0·00016$.

Tabelle 7. *l*-Amylacetatessigsäureester, $CH_3COCH(C_5H_{11})COOC_2H_5$. $M = 200$.

$t = 20°$; $d = 0·9455$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 8·36°	14·24°	16·62°	+ 21·0°
$[\alpha]$	=	+ 8·84°	15·06°	17·6°	+ 22·2°
Disp.-Koeff.	=	1	1·70	1·98	2·51

$[\delta]_{v/r} = 13·4°$; $[\Delta]_{v/r} = 26·8°$. Rel. R.-D. = 0·89.

$t = 100°$; $d = 0·8767$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 6·04°	10·18°	11·76°	+ 14·30°
$[\alpha]$	=	+ 6·89°	11·61°	13·42°	+ 16·31°
Disp.-Koeff.	=	1	1·69	1·95	(2·31)

$[\delta]_{v/r} = 9·4°$; $[\Delta]_{v/r} = 18·8°$.

$$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}780 \quad gr = 0{\cdot}771 \quad bl = 0{\cdot}763 \quad (v = 0{\cdot}731);$$

im Mittel 0·771.

$$\text{bzw.} \ \frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1{\cdot}279; \quad t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0037.$$

Anmerkung. Nach dem Erwärmen auf 100° weist der Ester bei gewöhnlicher Temperatur eine Drehungsabnahme auf; die Temperatursteigerung hat also eine chemische Veränderung der Substanz bewirkt.

Tabelle 8. Hydrozimtsäure-*l*-amylester, $C_6H_5.CH_2.CH_2COOC_5H_{11}$, $M = 220$.

$t = 20°$; $d = 0{\cdot}9721$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 1·50°	2·59°	3·02°	+ 3·92°
$[\alpha]$	=	+ 1·55°	2·67°	3·11°	+ 4·03°
Disp.-Koeff.	=	1	1·69	2·03	2·52

$\delta_{v/r} = 2{\cdot}48°$; $[\Delta]_{v/r} = 5{\cdot}5°$. Rel. R.-D. = 0·93.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}9027$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 1·32°	2·23°	2·66°	+ 3·32°
$[\alpha]$	=	+ 1·46°	2·47°	2·95°	+ 3·68°
Disp.-Koeff.	=	1	1·69	2·02	2·52

$[\delta]_{v/r} = 2{\cdot}22°$; $[\Delta]_{v/r} = 4{\cdot}9°$. Rel. R.-D. = 0·90.

$$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}942 \quad gr = 0{\cdot}925 \quad bl = 0{\cdot}949 \quad v = (0{\cdot}913);$$

im Mittel = 0·940.

$$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1{\cdot}064; \quad t_{[\alpha]} = -0{\cdot}00080.$$

Tabelle 9. Zimtsäure-*l*-amylester, $C_6H_5CH:CH.COOC_5H_{11}$, $M = 218$.

$t = 20°$; $d = 0{\cdot}9992$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 5·50°	9·83°	11·79°	+ 15·82°
$[\alpha]$	=	+ 5·50°	9·84°	11·80°	+ 15·83°
Disp.-Koeff.	=	1	1·77	2·44	2·88

$[\delta]_{v/r} = 10{\cdot}33°$; $[\Delta]_{v/r} = 22{\cdot}5°$. Rel. R.-D. = 1·05.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}9319$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 3·42°	6·11°	7·31°	+ 9·13°
$[\alpha]$	=	+ 3·67°	6·56°	7·85°	+ 9·80°
Disp.-Koeff.	=	1	1·78	2·14	(2·67)

$[\delta]_{v/r} = 6{\cdot}1°$; $[\Delta]_{v/r} = 13{\cdot}4°$.

$$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}667 \quad gr = 0{\cdot}666 \quad bl = 0{\cdot}665 \quad v = (0{\cdot}620);$$

im Mittel = 0·666.

$$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1{\cdot}502; \quad t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0063.$$

Tabelle 10. Phenylpropiolsäure-*l*-amylester, $C_6H_5C:C.COOC_5H_{11}$, $M = 216$.

$t = 20°$; $d = 1{\cdot}0035$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	+ 4·05°	6·99°	8·01°	+ 10·88°
$[\alpha]$ =	+ 4·04°	6·97°	7·98°	+ 10·84°
Disp.-Koeff. =	1	1·72	1·98	2·69

$[\delta]_{v/r} = 6{\cdot}80°$; $[\Delta]_{v/r} = 14{\cdot}7$. Rel. R.-D. = 0·98.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}9312$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	+ 3·18°	5·33°	6·38°	undeutlich
$[\alpha]$ =	+ 3·42°	5·72°	6·85°	„
Disp.-Koeff. =	1	1·68	2·01	—

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}846$ $gr = 0{\cdot}821$ $bl = 0{\cdot}858$; im Mittel 0·842.

$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1{\cdot}188$; $t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0024$.

Tabelle 11. β-Naphtoesäure-*l*-amylester, β-$C_{10}H_7COOC_5H_{11}$, $M = 242$.

$t = 20°$; $d = 1{\cdot}0531$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	+ 7·68°	13·58°	15·46°	+ 21·49°
$[\alpha]$ =	+ 7·29°	12·90°	14·68°	+ 20·41°
Disp.-Koeff. =	1	1·77	2·01	2·80

$[\delta]_{v/r} = 13{\cdot}12°$; $[\Delta]_{v/r} = 31{\cdot}8°$. Rel. R.-D. = 1·017.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}9652$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	+ 4·38°	7·47°	+ 9·14°	undeutlich
$[\alpha]$ =	+ 4·54°	7·74°	+ 9·47°	—
Disp.-Koeff. =	1	1·70	2·09	—

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}623$ $gr = 0{\cdot}600$ $bl = 0{\cdot}644$; im Mittel = 0·622.

$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1{\cdot}608$; $t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0076$.

Die in den Tabellen 6—11 aufgeführten Ester sind Monocarbonsäureamylester; sie sollen uns die Beeinflussung der Rotationsdispersion durch die Hydroxyl- und Methylengruppe (im Amylacetessigester), sowie durch die verschiedenen Bindungsverhältnisse (zweifache und dreifache) des Kohlenstoffs und durch aromatische Ringe veranschaulichen. Hinsichtlich der Temperaturwirkung auf die Dispersionskoeffizienten lässt sich auch hier, wie bei den Dicarbonsäureestern, aus-

sagen, dass diese Koeffizienten durch die Temperaturerhöhung nur wenig oder garnicht beeinflusst werden, d. h. für ein und denselben aktiven Körper bleiben die Dispersionskoeffizienten nahezu konstant, trotzdem die Temperatur von 20 auf 100° gesteigert wird. Hinsichtlich der Grössenverhältnisse der Dispersionskoeffizienten für die verschiedenen Verbindungen lässt sich konstatieren, dass der Typus des inaktiven Säurerestes die Grösse der Koeffizienten augenscheinlich beeinflusst: dieser konstitutive Faktor äussert sich am deutlichsten für die Koeffizienten $\frac{\alpha_v}{\alpha_r}$ und $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, und die grösste Wirkung treffen wir bei den Substanzen mit aromatischen Ringen und Kohlenstoffdoppelbindung an.

	Disp.-Koeff. bei 20°	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ (20°)	$[\delta]_{v/r}$	$[\Delta]_{v/r}$	$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$	$t_{[\alpha]}$
Hydrozimtsäureamylester (Tab. 8)	1, 1·69, 2·03, 2·52	0·92	2·48*	5·5*	0·940	— 0·00080
Glykolsäureamylester (Tab. 6)	1, 1·73, 2·00, 2·60	0·93	2·49	3·64	1·013	+ 0·00016
Amylacetessigsäureester (Tab. 7)	1, 1·70, 1·98, 2·51	0·89	13·4	26·8	0·771	— 0·0037
Phenylpropiolsäureamylester (Tab. 10)	1, 1·72, 1,98, 2·69	0·98	6·8	14·7	0·842	— 0·0024
β-Naphtoesäureamylester (Tab. 11)	1, 1·77, 2·01, 2·80	1·017	13·1	31·8	0·622	— 0·0076
Zimtsäureamylester (Tab. 9)	1, 1·77, 2·14, 2·88	1·05	10·33	22·5	0·666	— 0·0063

Aus dieser Tabelle erkennen wir aber auch, dass die konstitutiven Einflüsse in einem noch stärkern Masse auf die relative, spezifische und molekulare Rotationsdispersion sich übertragen; den letztern kommt daher die Bedeutung von charakteristischen Grössen zu: sie sowohl als auch die Quotienten $\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ und $t_{[\alpha]}$ reagieren in sehr empfindlicher Weise auf die individuellen Veränderungen in der aktiven Molekel. Besonders auffallend ist der grosse Temperatureinfluss bei dem labilen Amylacetessigester, und — noch mehr — bei dem Zimtsäure- und β-Naphtoesäureamylester. Die Reihe vom Hydrozimtsäure- zum Zimtsäure- und Phenylpropiolsäureester weist sprunghafte Änderungen, sowohl der Temperaturquotienten, als auch der spezifischen und molekularen Rotationsdispersion, sowie der Dispersionskoeffizienten auf; hierbei ist die Rolle der dreifachen Kohlenstoffbindung geringer, als die der Doppelbindung.

Es lag die Frage nahe, ob und in welchem Masse, namentlich für die eben erwähnte genetisch zusammengehörige Esterreihe, die auf-

fallende Änderung der Rotationsdispersion im Zusammenhang steht mit der gewöhnlichen Dispersion? Der Vergleich lässt sich durchführen, wenn wir als Mass der letztern — die „molekulare Dispersion", als Mass der erstern — die „molekulare Rotationsdispersion" verwenden, wobei in beiden Fällen die gleichen Lichtarten und Temperaturen (20°) zugrunde gelegt werden. Seinerzeit habe ich für die fraglichen Ester die molekulare Dispersion $\frac{(n_F - n_C).M}{d}$ bestimmt[1]; der Linie C entspricht nun das rote, der Linie F das blaue Landoltsche Filter, derart ist die „molekulare Rotationsdispersion" $[\Delta]_{bl/r} = \frac{(\alpha_{bl} - \alpha_r).M}{d.100}$. Wir haben alsdann folgende Zahlenreihen, die ausser den Daten der Tabellen 8—11 noch meine Messungen an zwei andern Säurepaaren aufweisen:

(Ein aktives C-Atom)	$\frac{(n_F - n_C).M}{d}$	$\frac{(\alpha_{bl} - \alpha_r).M}{d.100}$	$\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_r}$	$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
Hydrozimtsäure-l-amylester	2·60	3·4°	2·01	2·52	0·940
Phenylpropiolsäure-l-amylester	4·32	8·5	1·98	2·69	0·842
Zimtsäure-l-amylester	5·11	13·7	2·14	2·88	0·666
β-Naphtoesäure-l-amylester	5·52	17·9	2·01	2·80	0·622
Buttersäure-l-amylester	1·15	$\frac{(2·99 - 1·59°)}{0·8690} \cdot \frac{158}{100} = 2·54°$	1·88	2·45	—
Isobuttersäure-l-amylester	1·15	$\frac{(3·58 - 1·91°)}{0·8619} \cdot \frac{158}{100} = 3·05$	1·88	2·45	—
Methakrylsäure-l-amylester	1·52	$\frac{(4·51 - 2·36°)}{0·8781} \cdot \frac{116}{100} = 3·82$	1·91	2·51	—
Crotonsäure-l-amylester	1·69	$\frac{(5·23 - 2·67°)}{0·8959} \cdot \frac{156}{100} = 4·46$	1·96	2·60	—

Diese Zusammenstellung umfasst nunmehr drei Gruppen homogener optisch-aktiver Flüssigkeiten, welche durch die verschiedenen Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffatoms eine grosse Mannigfaltigkeit der Dispersionserscheinungen ermöglichen. Es gehören genetisch zusammen:

Hydrozimtsäureamylester	$C_6H_5.CH_2.CH_2OOC_5H_{11}$	I. Gruppe
Phenylpropiolsäureamylester	$C_6H_5\,C \equiv C.COOC_5H_{11}$	
Zimtsäureamylester	$C_6H_5.CH = CH.COOC_5H_{11}$	
Buttersäure-l-amylester	$CH_3.CH_2.CH_2COOC_5H_{11}$	II. Gruppe
Crotonsäure-l-amylester	$CH_3CH = CHCOOC_5H_{11}$	
Isobuttersäure-l-amylester	$(CH_3)_2.CHCOOC_5H_{11}$	III. Gruppe
Methakrylsäure-l-amylester	$CH_3-C(=CH_2)-COOC_5H_{11}$	

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **20**, 569 (1896).

Durchmustern wir nun die tabellierten Daten für je eine dieser drei Gruppen, so erkennen wir unschwer, dass hier zwischen der gewöhnlichen Dispersion und der Rotationsdispersion dieser Körper tatsächlich ein enger Zusammenhang existiert; für jede Gruppe gilt die Regel, dass dem Körper mit der grössern „molekularen Dispersion" auch die grössere „molekulare Rotationsdispersion" zukommt, und umgekehrt, kleinen Werten der molekularen Rotationsdispersion entsprechen nur kleine Werte der molekularen Dispersion. Dieser Parallelismus zwischen der gewöhnlichen und der Rotationsdispersion tritt auch beim Vergleiche von $\left(\frac{n_F - n_C}{d}\right)M$ mit den Dispersionskoeffizienten $\left(\text{namentlich } \frac{\alpha_v}{\alpha_r}\right)$ zutage; die umgekehrte Beziehung dagegen besteht für die Temperaturquotienten.

Gleichzeitig ergibt sich aber aus der Tabelle, dass der betonte enge Parallelismus aufhört, sobald wir verschiedene Körperklassen miteinander vergleichen wollen.

Tabelle 12. Fumarsäure-*l*-diamylester, $\begin{matrix} CH.COOC_5H_{11} \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11} \end{matrix}$; $M = 256$.

$t = 20°$; $d = 0{\cdot}9696$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 4·38°	7·45°	8·75°	+ 11·70°
[α]	=	+ 4·51°	7·68°	9·02°	+ 12·07°
Disp.-Koeff.	=	1	1·70	2·00	2·67

$[\delta]_{v/r} = 7{\cdot}56°$; $[\Delta]_{v/r} = 19{\cdot}35°$. Rel. R.-D. = 0·98.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}8992$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 3·54°	6·05°	7·18°	+ 9·40°
[α]	=	+ 3·94°	6·76°	7·98°	+ 10·45°
Disp.-Koeff.	=	1	1·71	2·03	2·66

$[\delta]_{v/r} = 6{\cdot}51°$; $[\Delta]_{v/r} = 16{\cdot}7°$. Rel. R.-D. = 0·96°.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}874 \quad gr = 0{\cdot}880 \quad bl = 0{\cdot}884 \quad v = 0{\cdot}866$;

im Mittel = 0·876.

$t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0018$.

Tabelle 13. Maleïnsäure-*l*-diamylester, $(CH.COOC_5H_{11})_2$; $M = 256$.

$t = 20°$; $d = 0{\cdot}9747$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	+ 3·59°	5·98°	7·10°	+ 9·38°
[α]	=	+ 3·68°	6·14°	7·28°	+ 9·62°
Disp.-Koeff.	=	1	1·69	1·98	2·61

$[\delta]_{v/r} = 5{\cdot}94°$; $[\Delta] = 15{\cdot}21°$. Rel. R.-D. = 0·97.

$t = 100°;\ d = 0{\cdot}9058;\ l = 1.$

	r	gr	bl	v
α =	+ 2·94°	4·94°	5·96°	+ 7·77°
$[\alpha]$ =	+ 3·25°	5·46°	6·58°	+ 8·58°
$[M]$ =	+ 8·31°	13·96°	16·84°	+ 21·97°
Disp.-Koeff. =	1	1·68	2·02	2·64

$[\delta]_{v|r} = 5{\cdot}33°$; $[\Delta]_{v|r} = 13{\cdot}7°$. Rel. R.-D. = 0·98.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}883 \quad gr = 0{\cdot}889 \quad bl = 0{\cdot}904 \quad v = 0{\cdot}892;$

im Mittel = 0·892.

$t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0015.$

Tabelle 14.

Mesakonsäure-*l*-diamylester; $\begin{array}{l} C(CH_3)COOC_5H_{11} \\ \| \\ CHCOOC_5H_{11} \end{array}$; $M = 270$.

$t = 20°;\ d = 0{\cdot}9698;\ l = 1.$

	r	gr	bl	v
α =	+ 4·43°	7·63°	8·88°	+ 11·60°
$[\alpha]$ =	+ 4·57°	7·89°	9·16°	+ 11·96°
Disp.-Koeff. =	1	1·72	2·00	2·62

$[\delta]_{v|r} = 7{\cdot}39$; $[\Delta] = 19{\cdot}95°$. Rel. R.-D. = 0·94.

$t = 100°;\ d = 0{\cdot}8967;\ l = 1.$

	r	gr	bl	v
α =	+ 3·49°	5·95°	7·08°	+ 9·15°
$[\alpha]$ =	+ 3·89°	6·75°	7·90°	+ 10·21°
Disp.-Koeff. =	1	1·70	2·03	2·62

$[\delta]_{v|r} = 6{\cdot}32$; $[\Delta]_{v|r} = 17{\cdot}1°$. Rel. R.-D. = 0·94.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0{\cdot}851 \quad gr = 0{\cdot}856 \quad bl = 0{\cdot}861 \quad v = 0{\cdot}854;$

im Mittel = 0·856.

$t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0021.$

Tabelle 15.

Citrakonsäure-*l*-diamylester, $\begin{array}{l} C(CH_3).COOC_5H_{11} \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11} \end{array}$; $M = 270$.

$t = 20°;\ d = 0{\cdot}9661;\ l = 1.$

	r	gr	bl	v
α =	+ 3·02°	5·04°	5·94°	+ 7·87°
$[\alpha]$ =	+ 3·13°	5·22°	6·15°	+ 8·14°
Disp.-Koeff. =	1	1·67	1·97	2·60

$[\delta]_{v|r} = 5{\cdot}01°$; $[\Delta] = 13{\cdot}53°$. Rel. R.-D. = 0·96.

$t = 100°$; $d = 0.8949$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	+ 2.56°	4.30°	5.19°	+ 6.70°
$[\alpha]$ =	+ 2.86°	4.81°	5.80°	+ 7.49°
Disp.-Koeff. =	1	1.68	2.00	2.62

$[\delta]_{v|r} = 4.63°$; $[\Delta]_{v|r} = 12.5°$. Rel. R.-D. = 0.96.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0.914$ $gr = 0.921$ $bl = 0.943$ $v = 0.920$;

im Mittel = 0.925.

$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1.081$; $t_{[\alpha]} = -0.0010$.

Tabelle 16.

Chlorfumarsäure-*l*-diamylester, $\begin{matrix} CCl.COOC_5H_{11} \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11} \end{matrix}$; $M = 290.5$.

$t = 20°$; $d = 1.0560$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	+ 4.51°	7.61°	8.80°	+ 11.63°
$[\alpha]$ =	+ 4.27°	7.21°	8.33°	+ 11.01°
Disp.-Koeff. =	1	1.69	2.02	2.61

$[\delta]_{v|r} = 6.71°$; $[\Delta] = 19.55$. Rel. R.-D. = 0.94.

$t = 100°$; $d = 0.9792$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	+ 3.57°	6.06°	7.16°	+ 9.30°
$[\alpha]$ =	+ 3.65°	6.19°	7.31°	+ 9.50°
Disp.-Koeff. =	1	1.70	2.00	2.61

$[\delta]_{v|r} = 5.85°$; $[\Delta]_{v|r} = 17.0°$; Rel. R.-D. = 0.95.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0.855$ $gr = 0.859$ $bl = 0.877$ $v = 0.863$;

im Mittel = 0.863.

$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 1.159$; $t_{[\alpha]} = -0.0020$.

Die Körper der Tabellen 12—16 sollen uns die Rolle eines weitern Faktors, der geometr. Isomerie, veranschaulichen; zu diesem Behuf erschienen die beiden Säurereihen: Fumarsäure—Maleïnsäure wohl geeignet. Wenn wir für jedes Objekt einzeln den Verlauf der Dispersionskoeffizienten mit der Temperatur studieren, so gelangen wir auch für diese Körper zu dem Schluss, dass die Koeffizienten und die relative Rotationsdispersion von der Temperatur nicht beeinflusst werden; die in einzelnen Fällen auftretenden geringfügigen Änderungen dürfen als Versuchsfehler angesehen werden. Um nun die Rolle der Isomerie auf die Grösse der Rotationsdispersion besser übersehen zu können, sei die folgende Zusammenstellung angeführt.

	Dispers.-Koeffizient. bei 20°	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$	$[\Delta]^{20}_{v\|r}$	$(n_F - n_C)\frac{M}{d}$	$t_{[\alpha]}$
Fumaroide Formen:					
Fumarsäurediamylester	1; 1·70; 2·00; 2·67	0·98	19·35	2·49	— 0·0018
Mesakonsäurediamylester	1; 1·72; 2·00; 2·62	0·94	19·95	2·76	— 0·0021
Chlorfumarsäurediamylester	1; 1·69; 2·02; 2·61	0·94	19·55	2·64	— 0·0020
im Mittel	1; 1·70; 2·01; 2·63				
Maleïnoide Formen:					
Maleïnsäurediamylester	1; 1·69; 1·98; 2·61	0·97	15·21	—	— 0·0015
Citrakonsäurediamylester	1; 1·67; 1·97; 2·60	0·96	13·51	—	— 0·0010
im Mittel	1; 1·68; 1·98; 2·61				
Bernsteinsäurediamylester (Tabelle 3)	1; 1·65; 1·95; 2·50	0·91	9·8° (100°)	1·93	— 0·0015
Methylbernsteinsäurediamylester (Tabelle 4)	1; 1·67; 1·93; 2·51	0·91	10·2° (100°)	2·31	— 0·00080
im Mittel	1; 1·66; 1·94; 2·52				

Diese Zusammenstellung ergibt nun folgendes:

1. Alle fumaroiden Modifikationen haben praktisch die gleichen Dispersionskoeffizienten, in gleicher Weise besitzen sie alle nahezu dieselbe molekulare Rotationsdispersion und den gleichen Temperaturquotienten.

2. Auch die maleïnoiden Formen weisen untereinander eine Gleichheit der Dispersionskoeffizienten (bzw. der $[\Delta]_{v/r}$-Werte) auf, und ebenso kommt

3. den zugehörigen Bernsteinsäureestern ein gemeinsamer Dispersionskoeffizient (auch die gleiche relative und molekulare Rotationsdispersion) zu; dagegen ergibt sich

4. beim Vergleich dieser drei Formen miteinander, dass die höchsten Werte für die Dispersionskoeffizienten bei den fumaroiden Modifikationen sich finden, alsdann folgen die maleïnoiden Formen, und die geringsten Werte gehören den gesättigten Bernsteinsäureestern an; die gleiche Reihenfolge besteht auch hinsichtlich der Grössen für die molekularen Rotationsdispersionen, — und ebenso besitzen die gesättigten Typen die kleinsten Temperaturkoeffizienten, nach diesen kommen die maleïnoiden Typen, während die fumaroiden Substanzen den stärksten Temperatureinfluss aufweisen. Beim Übergang von der einfachen Kohlenstoffbindung zur Doppelbindnng steigt daher die Rotationsdispersion, und ebenso erhöht sich der Temperatureinfluss auf die Drehungsgrösse. Die gleichen Wechselbeziehungen traten uns bereits oben bei den Monocarbonsäureestern entgegen.

5. Eine Betrachtung der Werte für die molekulare Rotationsdispersion der fumaroiden und gesättigten Typen hinsichtlich eines etwaigen Parallelismus mit der gewöhnlichen molekularen Dispersion

$(n_F - n_C)\frac{M}{d}$, führt auch in diesem Fall zu dem Schluss, dass tatsächlich beide Eigenschaften einander parallel gehen: die fumaroiden Typen mit dem höchsten $[\Delta]_{v|r}$ haben zugleich die höchsten Werte für $(n_F - n_c)\frac{M}{d}$, und eine Abnahme der Rotationsdispersion zwischen den einzelnen Individuen ist begleitet von einer gleichzeitigen Abnahme der gewöhnlichen Dispersion. —

B. l-Mandelsäurederivate.

Tabelle 17.

l-Mandelsäuremethylester, $C_6H_5CH(OH).COOCH_3$; $M = 166$.

$t = 100°$; $d = 1{\cdot}0992$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	−104·19°	−181·40°	−216·59°	−281·52°
$[\alpha]$ =	− 95·41°	−164·3°	−197·1°	−256·1°
$[M]$ =	−158·4°	−272·7°	−327·7°	−425·1°
Disp.-Koeff. =	1	1·74	2·08	2·70

$[\delta]_{v/r} = 160{\cdot}7°$; $[\Delta]_{v/r} = 266{\cdot}7$; $[\Delta]_{bl/r} = 169°$. Rel. R.-D. = 0·978.

Überschmolzen. $t = 20°$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	−135·13°	−235·1°	−279·6°	−364·2°
$[\alpha]$ =	—	—	—	—
Disp.-Koeff. =	1	1·74	2·07	2·70

Rel. R.-D. $= \frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 975$.

Tabelle 18.

l-Mandelsäureisobutylester, $C_6H_5CH(OH).COOC_4H_9$; $M = 208$.

$t = 100°$; $d = 0{\cdot}9941$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	− 64·21°	−112·8°	−134·4°	−176·5°
$[\alpha]$ =	− 64·6°	−113·4°	−135·2°	−177·5°
$[M]$ =	−134·4°	−236·0°	−281·3°	−369·3°
Disp.-Koeff. =	1	1·75	2·09	2·75

$[\delta]_{v/r} = 113°$; $[\Delta]_{v/r} = 235°$; $[\Delta]_{bl/r} = 147°$. Rel. R.-D. = 0·996.

Schmelzpunkt 36°. Überschmolzen. $t = 20°$; $d = 1{\cdot}0870$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	− 82·3°	−144·5°	−171·6°	−226·6°
$[\alpha]$ =	− 75·7°	−132·9°	−157·9°	−208·5°
$[M]$ =	−157·4°	−276·5°	−328·3°	−433·6°
Disp.-Koeff. =	1	1·75	2·09	2·75

$[\delta]_{v/r} = 133^\circ$; $[\Delta]_{v/r} = 276^\circ$. Rel. R.-D. = 0·998.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ = r = 0·852 gr = 0·853 bl = 0·856 v = 0·851

im Mittel = 0·853.

$t_{[\alpha]}$ = — 0·0022.

Tabelle 19.

l-Acetylmandelsäuremethylester, $C_6H_5CH(OOCCH_3).COOCH_3$;
$M = 208$.

$t = 100^\circ$; $d = 1·0727$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	— 100·2°	— 176·4°	— 209·4°	undeutlich
$[\alpha]$	=	— 93·4°	— 164·4°	— 195·1°	„
$[M]$	=	— 194·2°	— 342·0°	— 405·9°	„
Disp.-Koeff.	=	1	1·76	2·09	—

$[\delta]_{bl/r} = 101·7^\circ$; $[\Delta]_{bl/r} = 212^\circ$.

Überschmolzen. $t = 20^\circ$; $d = 1·1546$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	— 124·6°	— 219·5°	— 259·9°	undeutlich
$[\alpha]$	=	— 107·8°	— 190·0°	— 225·0°	„
$[M]$	=	— 224·4°	— 395·2°	— 468·0°	„
Disp.-Koeff.	=	1	1·76	2·09	—

$[\delta]_{bl/r} = 117·2^\circ$; $[\Delta]_{bl/r} = 244^\circ$.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$ = r = 0·866 gr = 0·865 bl = 0·867 v = —.

im Mittel = 0·866.

$t_{[\alpha]}$ = — 0·0019.

Tabelle 20.

l-Propionylmandelsäureäthylester, $C_6H_5CH(OOCC_2H_5)COOC_2H_5$;
$M = 236$.

$t = 100^\circ$; $d = 1·0176$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	— 72·0°	— 127·0°	— 150·8°	— 201·9°
$[\alpha]$	=	— 70·8°	— 124·8°	— 148·1°	— 198·4°
$[M]$	=	— 167·0°	— 294·5°	— 349·6°	— 468·1°
Disp.-Koeff.	=	1	1·76	2·09	2·80

$[\delta]_{bl/r} = 77·3^\circ$; $[\Delta]_{bl/r} = 183^\circ$. Rel. R.-D. = 1·022.

(Nach dem Erkalten von 100° auf 20°): $t = 20^\circ$; $d = 1·0936$; $l = 1$.

		r	gr	bl	v
α	=	— 90·45°	— 158·6°	— 188·8°	— 250·7°
$[\alpha]$	=	— 82·7°	— 144·6°	— 172·6°	— 229·1°
$[M]$	=	— 195·1°	— 34 ·4°	— 407·2°	— 540·6°
Disp.-Koeff.	=	1	1·75	2·09	2·77

$[\delta]_{bl/r} = 90°$; $[\Delta]_{bl/r} = 212°$. Rel. R.-D. = 1·010.

$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}} = r = 0·856$ $gr = 0·863$ $bl = 0·858$ $v = 0·866$

im Mittel = 0·861.

$t_{[\alpha]} = -0·0020$.

Tabelle 21.

l-Butyrylmandelsäureäthylester, $C_6H_5CH(O-OCC_3H_7)COOC_2H_5$; $M = 250$.

$t = 20°$; $d = 1·071$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	− 73·1°	− 128·5°	− 152·6°	− 201·7°
$[\alpha]$ =	− 68·2°	− 120·0°	− 142·4°	− 188·3°
$[M]$ =	− 170·5°	− 300·0°	− 356·0°	− 470·8°
Disp.-Koeff. =	1	1·76	2·09	2·76

$[\delta]_{bl/r} = 74°$; $[\Delta]_{bl/r} = 185·5°$. Rel. R.-D. = 1·001.

$t = 100°$; $l = 1$.

	r	gr	bl	v
α =	− 59·2°	− 103·8°	− 123·7°	− 164·3°
Disp.-Koeff. =	1	1·75	2·09	2·78

$$\text{Rel. R.-D.} = \frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1·012.$$

Überblicken wir jetzt im Zusammenhange die abgehandelten fünf Ester der *l*-Mandelsäure. In welcher Weise äussert sich hier die Temperatur auf die Rotationsdispersion?

Dispers.-Koeffizient bei 100°	Dispers.-Koeffizient bei 20°	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ 100°	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ 20°	$[\Delta]_{bl/r}$ bei 100°	$t_{[\alpha]}$
l-Mandelsäuremethylester					
1; 1·74; 2·08; 2·70	1; 1·74; 2·07; 2·70	0·978	0·975	169°	—
l-Mandelsäureisobutylester					
1; 1·75; 2·09; 2·75	1; 1·75; 2·09; 2·75	0·996	0·998	147	− 0·0020°
Acetyl-*l*-mandelsäuremethylester					
1; 1·76; 2·09;	1; 1·76; 2·09;	—	—	212	− 0·0019
Propionylmandelsäureäthylester					
1; 1·76; 2·09; 2·08	1; 1·75; 2·09; 2·77	1·022	1·010	183	− 0·0020
Butyrylmandelsäureäthylester					
1; 1·75; 2·09; 2·78	1; 1·76; 2·09; 2·76	1·001	1·012	—	—
im Mittel					
1; 1·75; 2·09; 2·76	1; 1·75; 2·09; 2·75				

Aus der Tabelle entnehmen wir nun folgendes:

1. Die Dispersionskoeffizienten, sowie die relativen Rotationsdispersionen der einfachen und acidylierten *l*-Mandelsäureester sind von der Temperatur unabhängig.

2. Die verschiedenen Ester haben nahezu die gleichen Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen, — die grösste Ab-

weichung vom Mittelwert weist das erste Glied (der Mandelsäuremethylester) auf.

3. Die Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen weisen grosse Werte auf: die Grössenordnung hängt jedoch keineswegs mit dem sehr hohen Drehungsvermögen zusammen, sondern ist durch die Konstitution der Ester, bzw. durch die aromatischen Radikale bedingt (vgl. den Zimtsäure- und β-Naphtoesäureamylester).

4. Die Temperaturkoeffizienten $t_{[\alpha]}$ sind durchweg negativ, sie sind für alle Farben und alle Ester praktisch identisch; und

5. Die spezifischen und molekularen Rotationsdispersionen folgen allen Temperaturänderungen und nehmen für jeden Ester einen verschiedenen Wert an. —

C. l-Äpfelsäureester.

Die Tabellen 22—26 enthalten die erforderlichen Daten, um die Rotationsdispersion für die homologe Reihe der einfachen *l*-Äpfelsäureester beurteilen zu können; der Ester in Tabelle 27 ist isomer mit dem in Tabelle 26 aufgeführten Ester, — sie unterscheiden sich jedoch voneinander durch die optisch-aktiven Kohlenstoffatome.

Für diese Reihe haben wir folgende Ergebnisse kurz zu verzeichnen:

1. Die Dispersionskoeffizienten und die relativen Rotationsdispersionen sind für jede einzelne Verbindung innerhalb des Temperaturgebietes 20—50—100° konstant.

2. Die verschiedenen homologen *l*-Äpfelsäureester haben alle nahezu die gleichen Dispersionskoeffizienten, und zwar bezogen auf Rot, Grün, Blau, Violett: **1**, **1·55**, **1·77** und **2·12**; dem Methylester als Anfangsglied kommt eine Ausnahmestellung zu: 1, 1·48, 1·65, 1·87; auch die relativen Rotationsdispersionen bewegen sich um einen Mittelwert $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0·722$.

Die nachstehende Zusammenstellung zeigt uns diese Beziehungen in übersichtlicher Weise:

	Disp.-Koeffizient (20°)	$[\Delta]^{20}_{v/r}$	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ (20°)	$t_{[\alpha]}$
l-Äpfelsäuredimethylester	1; 1·48; 1·65; 1·83	7·86°	0·56	+ 0·0012
l-Äpfelsäurediäthylester	1; 1·54; 1·70; 2·07	16·46	0·694	+ 0·00031
l-Äpfelsäuredipropylester	1; 1·55; 1·77; 2·10	18·05	0·708	+ 0·00026
l-Äpfelsäureisobutylester	1; 1·56: 1·78; 2·16	23·5	0·743	+ 0·00015
l-Äpfelsäuredi-*r*-amylester	1; 1·57: 1·78; 2·15	23·8	0·745	± 0·00
im Mittel	1; 1·55; 1·77; 2·12		0·722	
r-Äpfelsäure-*l*-amylester	1; 1·68; 1·97; 2·46	11·21	0·870	— 0·00058

C. 1-Äpfelsäureester.

Tabelle 22. Äpfelsäuredimethylester, $\begin{matrix} CH(OH).COOCH_3 \\ | \\ CH_2.COOCH_3 \end{matrix}$; $M = 162$.

	$t = -62°$; $l = 1$		$t = 20°$; $d = 1·2337$; $l = 1$				$t = 100°$; $d = 1·1442$; $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 6·70°	1	— 7·04°	— 5·83°	— 9·46°	1	— 7·27°	— 6·35°	— 10·30°	1	1·090
gr	— 9·49	1·42	— 10·42	— 8·64	— 14·00	1·48	— 10·78	— 9·43	— 15·27	1·48	1·091
bl	— 10·20	1·52	— 11·43	— 9·26	— 15·35	1·65	— 11·95	— 10·45	— 16·92	1·65	1·128
v	— 11·08	1·65	— 12·89	— 10·69	— 17·32	1·83	— 13·88	— 12·13	— 19·65	1·91	1·135
			$[\delta]_{v\|r} = 4·86°$; $[\Delta]_{v,r} = 7·86°$				$[\delta]_{v\|r} = 5·78°$, $[\Delta]_{v\|r} = 9·35$				(i. M. 1·110)
			$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0·56$				$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0·61$				$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 0·901$; $t_{[\alpha]} = \mathbf{0·0012}$

Tabelle 23. Äpfelsäurediäthylester; $M = 190$.

	$t = 20°$; $d = 1·1290$; $l = 1$				$t = 100°$; $d = 1·0$[illegible]66; $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 9·16°	— 8·12°	— 15·42°	1	— 8·60°	— 8·30°	— 15·78°	1	1·022
gr	— 14·09	— 12·48	— 23·71	1·54	— 13·17	— 12·71	— 24·14	1·53	1·018
bl	— 15·58	— 13·79	— 26·22	1·70	— 14·87	— 14·34	— 27·26	1·73	1·039
v	— 18·94	— 16·78	— 31·88	2·07	— 17·85	— 17·22	— 32·71	2·08	1·026
	$[\delta]_{v\|r} = 8·66°$; $[\Delta]_{v\|r} = 16·46°$				$[\delta]_{v\|r} = 8·92°$; $[\Delta]_{v\|r} = 16·93°$				(i. M. 1·026)
	Rel. R.-D. = 0·694				Rel. R.-D. = 0·702				$\frac{[\alpha]^{20}}{[\alpha]^{100}} = 0·975$; $t_{[\alpha]} = \mathbf{0·00031}$

Tabelle 24.

Äpfelsäuredipropylester (norm.); $M = 218$.

	$t = 20^\circ$; $d = 1{\cdot}0745$; $l = 1$				$t = 50^\circ$; $l = 1$		$t = 100^\circ$; $d = 1{\cdot}0084$; $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 8·11°	— 7·54°	— 16·45°	1	— 8·02°	1	— 7·75°	— 7·69°	— 16·76°	1	1·020
gr	— 12·58	— 11·70	— 25·51	1·55	— 12·43	1·55	— 12·03	— 11·93	— 25·90	1·55	1·019
bl	— 14·32	— 13·31	— 28·37	1·77	— 14·18	1·77	— 13·72	— 13·61	— 29·68	1·77	1·024
v	— 17·02	— 15·82	— 34·50	2·10	— 16·81	2·09	— 16·27	— 16·14	— 35·20	2·10	1·020
	$[\delta]_{v\mid r} = 8{\cdot}28^\circ$; $[\Delta]_{v\mid r} = 18{\cdot}05^\circ$						$[\delta]_{v\mid r} = 8{\cdot}45^\circ$; $[\Delta]_{v\mid r} = 18{\cdot}44^\circ$				(i. M. 1·021)
	Rel. R.-D. $= \frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}708$				$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}707$		$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}708$				$t_{[\alpha]} = \mathbf{0{\cdot}00026}$

Tabelle 25.

Äpfelsäurediisobutylester; $M = 246$.

	$t = 20^\circ$; $d = 1{\cdot}0118$; $l = 1$				$t = 50^\circ$; $l = 1$		$t = 100^\circ$; $d = 0{\cdot}9609$; $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 8·59°	— 8·25°	— 20·30°	1	— 8·38°	1	— 7·98°	— 8·30°	— 20·42°	1	1·006
gr	— 13·40	— 12·86	— 31·64	1·56	— 13·19	1·57	— 12·52	— 13·04	— 29·90	1·57	1·014
bl	— 15·27	— 14·68	— 35·91	1·78	— 15·00	1·79	— 14·28	— 14·86	— 36·56	1·79	1·012
v	— 18·55	— 17·83	— 43·8	2·16	— 18·29	2·18	— 17·57	— 18·28	— 44·96	2·20	1·019
	$[\delta]_{r\mid r} = 9{\cdot}58^\circ$; $[\Delta]_{v\mid r} = 23{\cdot}5^\circ$						$[\delta]_{v\mid r} = 9{\cdot}98^\circ$; $[\Delta]_{v\mid r} = 24{\cdot}54^\circ$				(i. M. 1·012)
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}743$				$\frac{\alpha_c - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}751$		$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}753$				$t_{[\alpha]} = \mathbf{-0{\cdot}00015}$

Tabelle 26.

l-Äpfelsäure-*r*-diamylester (aus racem. Amylalkohol); $M = 274$.

	$t = 20°$; $d = 1.0179$; $l = 1$				$t = 50°$; $l = 1$		$t = 100°$; $d = 0.9467$; $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 7·51°	— 7·39°	— 20·25°	1	— 7·39°	1	— 6·98°	— 7·37°	— 20·20°	1	0·998
gr	— 11·76	— 11·57	— 31·70	1·57	— 11·53	1·56	— 10·93	— 11·54	— 31·63	1·57	0·997
bl	— 13·36	— 13·13	— 35·97	1·78	— 13·13	1·78	— 12·40	— 13·10	— 35·89	1·78	0·998
v	— 16·27	— 16·08	— 44·06	2·17	— 16·00	2·17	— 15·21	— 16·06	— 44·02	2·18	0·999
	$[\delta]_{v\|r} = 8·69°$; $[\Delta] = 23·8°$						$[\delta]_{v\|r} = 8·69°$; $[\Delta]_{v\|r} = 23·8°$				(i. M. 0·998)
	Rel. R.-D. = 0·745.				Rel. R.-D. = 0·746		Rel. R.-D. = 0·753				$t_{[\alpha]} = \pm 0·00$

Tabelle 27.

Racem. Äpfelsäure-*l*-diamylester; $M = 274$.

	$t = 20°$; $d = 1.0180$; $l = 1$				$t = 50°$; $l = 1$		$t = 100°$; $d = 0.9466$; $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	+ 2·85°	+ 2·80°	+ 7·67°	1	+ 2·75°	1	+ 2·55°	+ 2·69°	+ 7·38°	1	0·961
gr	+ 4·79	+ 4·70	+ 12·89	1·68	+ 4·57	1·66	+ 4·28	+ 4·52	+ 12·39	1·68	0·962
bl	+ 5·62	+ 5·52	+ 15·12	1·97	+ 5·38	1·96	+ 4·98	+ 5·26	+ 14·42	1·95	0·953
v	+ 7·02	+ 6·89	+ 18·88	2·46	+ 6·72	2·44	+ 6·19	+ 6·54	+ 17·92	2·43	0·949
	$[\delta]_{v\|r} = 4·09°$; $[\Delta]_{v\|r} = 11·21°$						$[\delta]_{v\|r} = 3·85°$; $[\alpha]_{v\|r} = 10·54°$				(i. M. 0·956)
	Rel. R.-D. = 0·870				Rel. R.-D. = 0·867		Rel R.-D. = 0·851				$t_{[\alpha]} = -0·00058$

3. Die spezifische Rotationsdispersion $[\alpha]_v - [\alpha]_r$ zeigt eine relativ geringe Veränderlichkeit, — sehen wir wiederum von dem ersten Gliede (Tabelle 22) ab, so schwanken die Werte für die spezifische Rotationsdispersion zwischen 8·28—9·58°; die molekulare Rotationsdispersion $[\Delta]_{v|r}$ steigt zu einem Maximalwerte $= 23{\cdot}5^0$ an.

4. Für jeden einzelnen Ester ist der Temperatureinfluss für alle Lichtarten gleich, also:

$$t_{[\alpha]_r} = t_{[\alpha]_{gr}} = t_{[\alpha]_{bl}} = t_{[\alpha]_v}, \text{ bzw. } \frac{[\alpha]_r^{100}}{[\alpha]_r^{20}} = \frac{[\alpha]_{gr}^{100}}{[\alpha]_{gr}^{20}} = \frac{[\alpha]_{bl}^{100}}{[\alpha]_{bl}^{20}} = \frac{[\alpha]_v^{100}}{[\alpha]_v^{20}}.$$

5. In der homologen Reihe der einfachen Äpfelsäureester ist der Temperaturkoeffizient positiv, vom ersten Gliede ab nimmt derselbe langsam ab und erreicht die Null.

6. Der isomere racemische Äpfelsäure-*l*-amylester ist durch ganz abweichende Grössen sowohl für die Dispersionskoeffizienten, als auch für die relative, spezifische und molekulare Rotationsdispersion charakterisiert; in gleicher Weise unterscheidet er sich von dem *l*-Äpfelsäure-*r*-amylester auch durch das Vorzeichen und die Grösse des Temperaturkoeffizienten: die Konstitution des aktiven asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt daher in augenscheinlicher Weise die genannten Ausdrücke, und umgekehrt erscheinen dieselben zur Charakterisierung eines optisch-aktiven Individuums wohl geeignet. —

Die Tabellen 28—44 enthalten die Messungsergebnisse an 17 säuresubstituierten *l*-Äpfelsäureestern; der Vergleich der verschiedenen Individuen miteinander gewährt uns wiederum einen Einblick in die Rolle der Homologie und Isomerie für die Fragen der Rotationsdispersion von normal dispergierenden aktiven Substanzen.

Zu allererst müssen wir konstatieren, dass auch in dieser homologen Reihe die grosse Temperatursteigerung um 80° (von 20 auf 100°) auf die Grösse der Dispersionskoeffizienten keinen oder nur einen geringen Einfluss ausübt: in einzelnen Fällen beobachtet man eine Tendenz zum Ansteigen der Koeffizienten, was sich im allgemeinen auf die Beobachtungen mit violettem Licht bezieht, doch auch hier handelt es sich nur um Zunahmen von 1—2%.

Eine weitere Frage betrifft alsdann die Grössenordnung der Dispersionskoeffizienten, bzw. die Veränderlichkeit derselben beim Übergang von dem einen Ester zu den Homologen. Zwecks Beantwortung dieser Frage wollen wir eine kleine Übersicht uns verschaffen.

Tabelle 28. Acetyläpfelsäuredimethylester, $\begin{array}{l} CH(OOCCH_3).COOCH_3 \\ | \\ CH_2.COOCH_3 \end{array}$, $M = 204$.

	$t = 20°$	$d = 1·1950$	$l = 1$		$t = 100°$	$d = 1·0997$	$l = 1$		$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 20·17°	— 16·88°	— 34·44°	1	— 23·40°	— 21·27°	— 43·30°	1	1·260
gr	— 32·58	— 27·26	— 55·61	1·61	— 37·70	— 34·29	— 69·90	1·61	1·258
bl	— 37·06	— 31·01	— 63·26	1·84	— 43·53	— 39·58	— 80·72	1·86	1·277
v	— 44·93	— 37·60	— 76·70	2·23	Undeutlich		— —	—	—
	$[\delta]_{v\|r}$ = 20·72°		$[\Delta]_{v\|r}$ = 42·26°						(i. M. 1·265)
	Rel. R.-D. = 0·76								$t_{[\alpha]}$ = 0·0026

Tabelle 29. Acetyläpfelsäurediäthylester, $M = 232$.

	$t = 20°$	$d = 1·168$	$l = 1$		
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 18·79°	— 16·83°	— 39·04°	1	
gr	— 30·02	— 26·88	— 62·37	1·60	$[\Delta]_{v\|r}$ = 20·81°
bl	— 34·83	— 31·20	— 72·38	1·81	Rel. R.-D. = 0·78
v	— 42·04	— 37·64	— 87·34	2·24	$[\delta]_{v\|r}$ = 48·30°

Tabelle 30. Acetyläpfelsäuredipropylester, $M = 260$.

	$t = 20°$	$d = 1·0724$	$l = 1$		$t = 100°$	$d = 0·9948$	$l = 1$		$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K	
r	— 18·74°	— 17·48°	— 45·44°	1	— 20·95°	— 21·06°	— 54·80°	1	1·205
gr	— 30·12	— 28·09	— 73·07	1·61	— 33·92	— 34·10	— 88·67	1·62	1·215
bl	— 34·93	— 32·58	— 82·79	1·86	— 39·76	— 39·97	— 104·0	1·89	1·227
v	— 43·77	— 40·83	— 106·2	2·34	— 50·1	— 50·3	— 131·0	2·39	1·234
	$[\delta]_{v\|r}$ = 23·35°		$[\Delta]_{v\|r}$ = 60·8°		$[\delta]_{v\|r}$ = 29·2°		$[\Delta]_{v\|r}$ = 76·2°		(i. M. 1·220)
	Rel. R.-D. = 0·834				Rel. R.-D = 0·86				$t_{[\alpha]}$ = 0·0023

Tabelle 31. Acetyläpfelsäurediisobutylester, $M = 288$.

	$t = 20°$ $d = 1.0362$ $l = 1$.				$t = 100°$ $d = 0.9689$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 17·41°	— 16·81°	— 48·40°	1	— 18·75°	— 19·35°	— 55·72°	1	1·151
gr	— 28·08	— 27·11	— 78·07	1·56	— 30·45	— 31·43	— 90·51	1·62	1·159
bl	— 32·59	— 31·81	— 91·62	1·88	— 35·59	— 36·73	— 105·8	1·89	1·151
v	— 40·88	— 39·48	— 113·7	2·35	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 22·67°$		$[\Delta]_{v\|r} = 65·3°$						(i. M. 1·154)
	Rel. R.-D. = 0·836								$t_{[\alpha]} = 0·0016$

Tabelle 32. Propionyläpfelsäuredimethylester, $M = 218$.

	$t = 20°$ $d = 1.1609$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 1.0734$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 20·72°	— 17·84°	— 38·90°	1	— 23·37°	— 21·76°	— 44·48°	1	1·220
gr	— 33·12	— 28·52	— 62·19	1·60	— 37·47	— 34·92	— 76·13	1·60	1·224
bl	— 37·73	— 32·48	— 70·81	1·82	— 43·67	— 40·70	— 88·74	1·87	1·253
v	— 46·40	— 39·96	— 87·42	2·24	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 22·12°$		$[\Delta]_{v\|r} = 48·22°$						(i. M. 1·232)
	Rel. R.-D. = 0·78								$t_{[\alpha]} = 0·0024$

Tabelle 33. Propionyläpfelsäurediäthylester[1]), $M = 246$.

	$t = 20°$ $d = 1.0958$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 1.0090$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 18·75°	— 17·10°	— 42·07°	1	— 21·24°	— 21·05°	— 51·80°	1	1·231
gr	— 30·11	— 27·47	— 67·56	1·61	— 34·33	— 34·05	— 83·75	1·62	1·240
bl	— 34·60	— 31·56	— 77·64	1·84	— 40·08	— 39·75	— 99·77	1·89	1·259
v	— 43·00	— 39·22	— 96·49	2·29	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 22·12°$		$[\Delta]_{v\|r} = 54·42°$						(i. M. 1·243)
	Rel. R.-D. = 0·81								$t_{[\alpha]} = 0·0025$

[1]) Vgl. auch Guye und Wassmer, Journ. Chem. Phys. **1**, 261 (1903).

Tabelle 34. Isobutyläpfelsäuredimethylester, $M = 232$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}1255$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 1{\cdot}0439$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 19·53°	— 17·34°	— 40·23°	1	— 21·83°	— 20·91°	— 48·51°	1	1·206
gr	— 31·38	— 27·87	— 64·66	1·61	— 35·31	— 33·83	— 78·47	1·62	1·214
bl	— 36·18	— 31·25	— 72·49	1·85	— 40·85	— 39·13	— 90·78	1·87	1·252
v	— 44·09	— 39·16	— 90·86	2·26	— 50·66	— 48·53	— 112·6	2·32	1·239
	$[\delta]_{v\|r} = 21{\cdot}82°$		$[\Delta]_{v\|r} = 50{\cdot}63°$		$[\delta]_{v\|r} = 27{\cdot}62°$		$[\Delta]_{v\|r} = 64{\cdot}1°$		(i. M. 1·228)
	Rel. R.-D. = 0·78				Rel. R.-D. = 0·81				$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0023$

Tabelle 35. Butyläpfelsäuredimethylester, $M = 232$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}1317$ $l = 1$				$t = 50°$ $l = 1$		$t = 100°$ $d = 1{\cdot}0534$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 19·38°	— 17·12°	— 39·72°	1	— 20·43°	1	— 21·75°	— 20·65°	— 47·91°	1	1·206
gr	— 31·01	— 27·39	— 63·54	1·60	— 33·00	1·62	— 34·91	— 33·15	— 76·91	1·61	1·210
bl	— 35·76	— 31·59	— 73·28	1·85	— 37·99	1·86	— 40·57	— 38·54	— 87·38	1·87	1·219
v	— 44·07	— 38·93	— 90·33	2·27	— 47·55	2·33	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 21{\cdot}81°$		$[\Delta]_{v\|r} = 50{\cdot}61$								(i. M. 1·212)
	Rel. R.-D. = 0·80										$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0022$

Tabelle 36. Butyryläpfelsäurediäthylester, $M = 260$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}0736$ $l = 1$				$t = 50°$ $l = 1$		$t = 100°$ $d = 0{\cdot}9948$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 18·90°	— 17·60°	— 45·75°	1	— 19·90°	1	— 21·00°	— 21·11°	— 54·25°	1	1·200
gr	— 30·23	— 28·14	— 73·16	1·60	— 32·02	1·61	— 33·73	— 33·90	— 88·16	1·60	1·205
bl	— 34·83	— 32·43	— 84·31	1·84	— 37·16	1·87	— 39·38	— 39·59	— 102·9	1·87	1·221
v	— 43·34	— 40·34	— 104·9	2·29	— 45·49	2·28	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 22{\cdot}74°$		$[\Delta]_{v\|r} = 59{\cdot}1°$								(i. M. 1·209)
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}81$										$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0022$

Tabelle 37. Butyryläpfelsäuredipropylester, $M = 288$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}0417$ $l = 1$				$t = 50°$ $l = 1$		$t = 100°$ $d = 0{\cdot}9672$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	−17·81°	−17·09°	−49·22°	1	−18·59°	1	−19·36°	−20·02°	−57·6°	1	1·171
gr	−28·59	−27·45	−79·03	1·61	−30·04	1·62	−31·21	−32·27	−92·9	1·61	1·176
bl	−32·94	−31·39	−90·42	1·84	−34·95	1·88	−36·38	−37·61	−108·3	1·88	1·198
v	−41·26	−39·59	−114·0	2·31	−44·08	2·37	—	—	—	—	—

$[\delta]_{v|r} = 22{\cdot}50°$ $[\Delta]_{v|r} = 64{\cdot}8°$ $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}82$ (i. M. 1·182) $t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0019$

Tabelle 38. Butyryläpfelsäurediisobutylester, $M = 316$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}0146$ $l = 1$				$t = 50°$ $l = 1$		$t = 100°$ $d = 0{\cdot}9420$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	−16·70°	−16·45°	−52·00°	1	−17·30°	1	−17·47°	−18·55°	−58·60°	1	1·128
gr	−26·94	−26·56	−83·90	1·61	−27·85	1·61	−28·25	−29·98	−94·75	1·62	1·128
bl	−31·34	−30·88	−97·59	1·88	−32·39	1·87	−32·82	−34·84	−110·1	1·88	1·128
v	−39·84	−39·25	−124·1	2·39	−40·88	2·36	—	—	—	—	—

$[\delta]_{v|r} = 22{\cdot}80°$ $[\Delta]_{v|r} = 72{\cdot}1°$ $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}86$ (i. M. 1·128) $t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0014$

Tabelle 39. Isovaleryläpfelsäuredimethylester, $M = 246$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}1034$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 1{\cdot}0230$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	−19·41°	−17·60°	−43·29°	1	−21·31°	−20·84°	−51·26°	1	1·184
gr	−31·01	−28·12	−69·16	1·60	−34·13	−33·37	−82·10	1·60	1·186
bl	−35·66	−32·32	−79·52	1·84	−39·68	−38·80	−95·45	1·86	1·205
v	−43·57	−39·51	−97·28	2·24	—	—	—	—	—

$[\delta]_{v|r} = 21{\cdot}9°$ $[\Delta]_{v|r} = 54{\cdot}0°$ $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}78$ (i. M. 1·192) $t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0020$

Tabelle 40. Isovaleryläpfelsäurediäthylester, $M = 274$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}0605$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 0{\cdot}9840$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 18·25°	— 17·20°	— 47·14°	1	— 19·68°	— 20·00°	— 54·80°	1	1·163
gr	— 29·30	— 27·62	— 75·68	1·61	— 31·75	— 32·27	— 88·43	1·61	1·168
bl	— 33·93	— 31·99	— 87·64	1·86	— 36·99	— 37·59	— 103·0	1·88	1·175
v	— 41·82	— 39·42	— 108·0	2·30	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 22{\cdot}22°$		$[\Delta]_{v\|r} = 60{\cdot}9°$						(i. M. 1·169)
	Rel. R.-D. = 0·80								$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0018$

Tabelle 41. Isovaleryläpfelsäuredipropylester, $M = 302$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}0263$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 0{\cdot}9541$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 17·22°	— 16·78°	— 50·69°	1	— 18·38°	— 19·27°	— 58·20°	1	1·149
gr	— 27·70	— 27·01	— 81·55	1·61	— 29·72	— 31·16	— 93·19	1·60	1·154
bl	— 31·93	— 31·13	— 93·99	1·85	— 34·54	— 36·21	— 109·3	1·88	1·163
v	— 39·64	— 38·64	— 116·7	2·30	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 21{\cdot}86°$		$[\Delta]_{v\|r} = 66{\cdot}0°$						(i. M. 1·155)
	Rel. R.-D. = 0·81								$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0017$

Tabelle 42. Isovaleryläpfelsäurediisobutylester, $M = 330$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}0045$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 0{\cdot}9320$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 15·10°	— 15·03°	— 49·61°	1	— 15·85°	— 17·00°	— 56·1°	1	1·131
gr	— 24·30	— 24·18	— 79·80	1·61	— 25·66	— 27·53	— 90·8	1·62	1·138
bl	— 28·14	— 28·00	— 92·41	1·86	— 29·89	— 32·07	— 105·8	1·89	1·145
v	— 35·25	— 35·08	— 115·7	2·33	—	—	—	—	—
	$[\delta]_{v\|r} = 20{\cdot}0°$		$[\Delta]_{v\|r} = 66{\cdot}1$						(i. M. 1·138)
	Rel. R.-D. = 0·83								$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0015$

Tabelle 43.

Bromacetyläpfelsäuredimethylester, $M = 283$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}5072$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 1{\cdot}4013$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 24·83°	— 16·47°	— 46·62°	1	— 26·97°	— 19·24°	— 54·48°	1	1·168
gr	— 40·54	— 26·90	— 76·17	1·63	— 44·26	— 31·59	— 89·41	1·64	1·174
bl	— 46·75	— 31·02	— 87·80	1·89	— 51·66	— 36·87	— 104·3	1·91	1·188
v	— 59·65	— 39·59	— 112·0	2·41	— 65·37	— 46·67	— 132·0	2·42	1·179
	$[\delta]_{v\|r} = 23{\cdot}12°$		$[\delta]_{v\|r} = 65{\cdot}4°$		$[\delta]_{v\|r} = 27{\cdot}43°$		$[\Delta]_{v\|r} = 77{\cdot}5°$		(i. M. 1·177)
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}860$				$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}868$				$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0019$

Tabelle 44.

Bromacetyläpfelsäurediäthylester, $M = 311$.

	$t = 20°$ $d = 1{\cdot}3936$ $l = 1$				$t = 100°$ $d = 1{\cdot}2969$ $l = 1$				$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	$[M]$	D.-K.	
r	— 23·96°	— 17·19°	— 53·46°	1	— 26·13°	— 20·15°	— 62·65°	1	1·172
gr	— 39·19	— 28·11	— 87·44	1·63	— 42·69	— 32·91	— 102·3	1·63	1·171
bl	— 45·43	— 32·59	— 101·4	1·89	— 49·83	— 38·41	— 119·5	1·91	1·178
v	— 56·26	— 40·34	— 125·5	2·41	— 62·84	— 48·48	— 150·7	2·41	(1·202)
	$[\delta]_{v\|r} = 23{\cdot}15°$		$[\Delta]_{v\|r} = 72{\cdot}0°$		$[\delta]_{v\|r} = 28{\cdot}33°$		$[\Delta]_{v\|r} = 88{\cdot}0°$		(i. M. 1·174)
	Rel. R.-D. = 0·82				Rel. R.-D. = 0·86				$t_{[\alpha]} = 0{\cdot}0018$

	M	Dispers.-Koeff. (20°)	$[\delta]^{20}_{v/r}$	$[\Delta]^{20}_{v/r}$	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ (20°)	$t_{[\alpha]}$
Acetyläpfelsäuredimethylester	204	1; 1·61; 1·84; 2·23	20·72°	42·26°	0·76	+ 0·0026
Acetyläpfelsäurediäthylester	232	1; 1·60; 1·81; 2·24	20·81	48·30	0·78	—
Acetyläpfelsäuredipropylester	260	1; 1·61; 1·86; 2·34	23·35	60·8	0·834	+ 0·0023
Acetyläpfelsäurediisobutylester	288	1; 1·56; 1·88; 2·35	22·67	65·3	0·836	+ 0·0016
Propionyläpfelsäuredimethylester	218	1; 1·60; 1·82; 2·24	22·12	48·22	0·78	+ 0·0025
Propionyläpfelsäurediäthylester	246	1; 1·61; 1·84; 2·29	22·12	54·42	0·81	+ 0·0026
Isobutyryläpfelsäuredimethylester	232	1; 1·61; 1·85; 2·26	21·82	50·63	0·78	+ 0·0023
Butyryläpfelsäuredimethylester	232	1; 1·62; 1·86; 2·33	21·81	50·61	0·80	+ 0·0022
Butyryläpfelsäurediäthylester	260	1; 1·60; 1·84; 2·29	22·74	59·1	0·81	+ 0·0022
Butyryläpfelsäuredipropylester	288	1; 1·61; 1·84; 2·31	22·50	64·8	0·82	+ 0·0019
Butyryläpfelsäurediisobutylester	316	1; 1·61; 1·88; 2·39	22·80	72·1	0·86	+ 0·0014
Isovaleryläpfelsäuredimethylester	246	1; 1·60; 1·84; 2·24	21·9	54·0	0·78	+ 0·0020
Isovaleryläpfelsäurediäthylester	274	4; 1·61; 1·86; 2·30	22·22	60·9	0·80	+ 0·0018
Isovaleryläpfelsäuredipropylester	302	1; 1·61; 1·85; 2·30	21·86	66·0	0·81	+ 0·0017
Isovaleryläpfelsäurediisobutylester	330	1; 1·61; 1·86; 2·33	20·0	66·1	0·83	+ 0·0015
	im Mittel:	1; 1·60; 1·85; 2·30	22·0		0·806	
Bromacetyläpfelsäuredimethylester	283	1; 1·63; 1·89; 2·41	23·12	65·4	0·86	+ 0·0019
Bromacetyläpfelsäurediäthylester	311	1; 1·63; 1·89; 2·41	23·15	72·0	0·82	+ 0·0018
	im Mittel:	1; 1·63; 1·89; 2·41				

Aus den nebenstehenden Daten ersehen wir, dass die Dispersionskoeffizienten sämtlicher Äpfelsäureester, die durch Fettsäureradikale substituiert sind — angefangen vom Acetyläpfelsäuredimethylester bis hinauf zum Isovaleryläpfelsäurediisobutylester — praktisch identisch sind, im Mittel: **1**; **1·60**; **1·85**; **2·30**.

Drittens (vgl. Seite 31) zeigt sich, dass die spezifischen Dispersionen sämtlicher Ester um den Mittelwert $[\delta]_{v/r} = 22{\cdot}0^{\circ}$ schwanken; im einzelnen resultiert, dass in den homologen Reihen (in der nachstehenden Tabelle sowohl in den vertikalen, als auch horizontalen Aufeinanderfolgen) sowohl ein Ansteigen zum Maximum, als auch ein Durchgang durch dasselbe, bzw. ein Abfall vom Maximum stattfindet.

		Acetyl-	Propionyl-	Isobutyryl-	Butyryl-	Isovaleryl-
Äpfelsäuredimethylester	$[\delta]$ =	20·72°	22·12°	21·82°	21·81°	21·91°
	$[\Delta]$ =	42·26	48·22	50·63	50·61	54·0
	$t_{[\alpha]}$ =	0·0026	0·0024	0·0023	0·0022	0·0020
Äpfelsäurediäthylester	$[\delta]$ =	20·81	22·12	—	22·74	22·22
	$[\Delta]$ =	48·30	48·22	—	59·1	60·6
	$t_{[\alpha]}$ =	—	0·0025	—	0·0022	0·0018
Äpfelsäuredipropylester	$[\delta]$ =	23·35	—	—	22·50	21·86
	$[\Delta]$ =	60·8	—	—	64·8	66·0
	$t_{[\alpha]}$ =	0·0023	—	—	0·0019	0·0017
Äpfelsäurediisobutylester	$[\delta]$ =	22·67	—	—	22·80	20·0
	$[\Delta]$ =	65·3	—	—	72·1	66·1
	$t_{[\alpha]}$ =	0·0016	—	—	0·0014	0·0015

Viertens: Hinsichtlich der molekularen Rotationsdispersion lässt sich aussagen, dass sie sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Natur der Substituenten sich verschiebt; auch hier streben die Werte einem Maximum zu.

Fünftens: Gleich den Dispersionskoeffizienten erweisen sich auch die relativen Rotationsdispersionen $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ von der Temperatur praktisch unabhängig; vergleicht man die verschiedenen Ester miteinander, so ergibt sich, dass in den homologen Reihen die relative Rotationsdispersion eine schwache Tendenz zum Ansteigen aufweist, im allgemeinen jedoch schwanken die Grössen um den Mittelwert = 0·81, wobei sämtliche substituierte Dimethylester kleinere Werte ergeben.

Sechstens: Mit Bezug auf ein und denselben Ester ist die Temperaturwirkung für alle Farben gleich gross, d. h. $t[\alpha]_r = t[\alpha]_{gr} = t[\alpha]_{bl} = t[\alpha]_v$, dieser Temperaturkoeffizient besitzt einen für jedes Individuum charakteristischen Wert, und für die ganze Esterserie ist er positiv, anderseits nimmt der Temperaturkoeffizient in jeder homologen Reihe langsam ab.

Siebentens: Isomere Körper besitzen nahezu die gleiche molekulare Rotationsdispersion, jedoch verschiedene Temperaturkoeffizienten.

Achtens: Verglichen mit den einfachen *l*-Äpfelsäureestern weisen die eben diskutierten acidylierten Ester eine stärkere Rotationsdispersion auf: die Einführung der Säureradikale hat daher sowohl die Dispersionskoeffizienten, als auch die molekularen Rotationsdispersionen erhöht, in gleicher Weise hat auch der Temperatureinfluss eine Steigerung erfahren, indem durch Temperaturzunahme eine Drehungszunahme bewirkt wird. Dieser Einfluss der Säurereste erfährt eine weitere Steigerung, wenn in dem Säureradikal noch ein Bromatom sich befindet (Tabellen 43 und 44).

D. *d*-Chlorbernsteinsäureester und *d*-Brombernsteinsäureester.

Tabelle 45.

d-Chlorbernsteinsäuredimethylester, $CHCl.COOCH_3$ / $CH_2.COOCH_3$

	$t = 20°$; $d = 1{\cdot}2513$; $l = 1$			$t = 100°$; $d = 1{\cdot}1572$; $l = 1$			Temp.-Quot. $[\alpha]^{100°}:[\alpha]^{20°}$
	α	$[\alpha]$	Disp.-K.	α	$[\alpha]$	Disp.-K.	
r	+ 37·68°	+ 30·11°	1	+ 30·31°	+ 26·19°	1	— 0·870
gr	65·46	52·32	1·74	52·66	45·52	1·74	— 0·870
bl	78·64	62·85	2·09	62·87	54·36	2·07	— 0·870
v	105·84	84·58	2·81	84·94	73·41	2·80	— 0·870
	$[\delta]_{v/r} = 54{\cdot}47°$			$[\delta]_{v/r} = 47{\cdot}22°$			(im Mittel 0·870)
	Rel. R.-D. $= \frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1{\cdot}041$			$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1{\cdot}037$			$t_{[\alpha]} = -0{\cdot}0019$

Tabelle 46.

d-Chlorbernsteinsäurediisobutylester, $CHCl.COOC_4H_9$ / $CH_2.COOC_4H_9$

	$t = 20°$; $d = 1{\cdot}0524$; $l = 1$			$t = 100°$; $l = 1$	
	α	$[\alpha]$	Disp.-K.	α	Disp.-K.
r	+ 16·33°	+ 15·52°	1	+ 13·36°	1
gr	28·79	27·37	1·76	23·50	1·76
bl	34·53	32·82	2·11	28·28	2·12
v	46·34	44·05	2·84	38·09	2·85
	$[\delta]_{v/r} = 28{\cdot}53°$			Rel. R.-D. = 1·052	
	Rel. R.-D. = 1·042				

Das Verhalten dieser drei Halogenbernsteinsäureester (Tabelle 45, 46 und 47) lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

1. Bei ein und demselben Ester sind die Dispersionskoeffizienten von der Temperatur unabhängig, das gleiche Verhalten zeigen die relativen Rotationsdispersionen.

Tabelle 47.

d-Brombernsteinsäuredimethylester, $\begin{matrix} CHBr.COOCH_3 \\ | \\ CH_2COOCH_3 \end{matrix}$

	$t = 20°$; $d = 1.5050$; $l = 1$			$t = 100°$; $l = 1$		
	α	$[\alpha]$	Disp.-K.	α	Disp.-K.	
r	+ 43·24°	+ 28·74°	1	+ 34·20°	1	Durch Erwärmen tritt eine teilweise Razemisierung des Esters ein.
gr	76·55	50·88	1·77	59·94	1·75	
bl	92·02	61·13	2·13	72·58	2·12	
v	125·11	83·12	2·89	99·26	2·90	
	$[\delta]_{v/r} = 54·38°$ Rel. R.-D. = 1·07			Rel. R.-D. = 1·09		

2. Die verschiedenen Ester der *d*-Chlor-, sowie *d*-Brombernsteinsäure haben nahezu die gleichen Dispersionskoeffizienten.

3. Die für beide Säurereihen gemeinsamen Koeffizienten weisen charakteristische Werte auf; da wir in diesem Fall einfache Substitutionsprodukte der *l*-Äpfelsäureester vor uns haben, so ergibt ein Vergleich mit diesen, dass die Einführung eines Halogenatoms an Stelle des Hydroxyls die Rotationsdispersion sehr erheblich gesteigert hat, und zwar von **1**; **1·55**; **1·77**; **2·12** für Äpfelsäureester, auf **1**; **1·76**; **2·11**; **2·85** für die aktiven Halogenbernsteinsäureester.

4. Während in der Gruppe der *l*-Äpfelsäureester einer Temperaturzunahme auch eine Zunahme der Drehungsgrössen entsprach, bewirkt in der Gruppe der aktiven Halogenbernsteinsäureester eine Steigerung der Temperatur eine erhebliche Abnahme der Drehungsgrössen.

5. Dieser Temperatureinfluss ist jedoch auch hier für alle Farben gleich, d. h.:

$$\frac{[\alpha]_r^{100}}{[\alpha]_r^{20}} = \cdots\cdots \frac{[\alpha]_v^{100}}{[\alpha]_v^{20}} = 0·870,$$

und der Temperaturkoeffizient ist gleich $t_{[\alpha]} = -0·0019$.

6. Der spezifische Einfluss des Chlor- und Bromatoms auf die Grösse der Dispersionskoeffizienten und der Temperaturwirkung fällt fast zusammen mit dem Einfluss der Phenylgruppe am aktiven asymmetrischen Kohlenstoffatom (vgl. Mandelsäureester). —

Die nächsten vier Ester (Tabellen 48—51) unterscheiden sich von den bisher betrachteten Körpern dadurch, dass sie zwei verschieden gebaute aktive (asymmetrische) Kohlenstoffatome enthalten; sie sind aus den entsprechenden *d*-Weinsäureestern entstanden, indem (durch Phosphorpentachlorid) je eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt worden ist; hierbei tritt bekanntlich eine Änderung des Vorzeichens der Drehung ein.

E. Chloräpfelsäureester.

Tabelle 48. Chloräpfelsäuredimethylester, $\begin{matrix} CHOH.COOCH_3 \\ | \\ CHCl.COOCH_3 \end{matrix}$

	$t = 20°$; $l = 1$		$t = 100°$; $l = 1$	
	α	Disp.-K.	α	Disp.-K.
r	— 1·95°	1	— 1·59°	1
gr	— 3·42	1·76	— 2·76	1·74
bl	— 4·17	2·14	— 3·37	2·12
v	— 5·57	2·86	— 4·77	(2·81)
	Rel. R.-D. = 1·058		Rel. R.-D. = 1·044	

Tabelle 49. Chloräpfelsäurediäthylester, $\begin{matrix} CHOH.COOC_2H_5 \\ | \\ CHCl.COOC_2H_5 \end{matrix}$

	$t = 20$; $d = 1·2530$			$t = 100$; $l = 1$	
	α	$[\alpha]$	Disp.-K.	α	Disp.-K.
r	— 9·74°	— 7·78°	1	— 7·00°	1
gr	— 17·56	— 14·02	1·80	— 12·66	1·81
bl	— 21·19	— 16·91	2·18	— 15·46	2·20
v	— 28·29	— 22·58	2·90	— 20·60	2·94
	$[\delta]_{a/r}$ = 14·80; Rel. R.-D. = 1·06			Rel. R.-D. = 1·07	

Tabelle 50.

Acetylchloräpfelsäuredimethylester, $\begin{matrix} CH(OOC.CH_3).COOCH_3 \\ | \\ CHCl.COOCH_3 \end{matrix}$

	$t = 20°$; $l = 1$		$t = 100°$; $l = 1$	
	α	Disp.-K.	α	Disp.-K.
r	— 0·30°	1	+ 0·07°	—
gr	— 0·65	2·16	— 0·04	—
bl	— 0·93	3·10	— 0·14	—
v	— 1·40	4·66	— 0·42	—

Tabelle 51.

Acetylchloräpfelsäurediäthylester, $\begin{matrix} CH(OOC.CH_3).COOC_2H_5 \\ | \\ CHCl.COOC_2H_5 \end{matrix}$

	$t = 20°$; $d = 1·2062$; $l = 1$			$t = 100°$; $d = 1·1147$; $l = 1$			$\frac{[\alpha]^{100}}{[\alpha]^{20}}$
	α	$[\alpha]$	Disp.-K.	α	$[\alpha]$	Disp.-K.	
r	+ 2·84°	+ 2·36°	1	+ 5·46°	+ 4·90°	1	2·076
D	+ 3·70	+ 3·07	1·30	—	—	—	—
gr	+ 3·45	+ 2·86	1·21	+ 7·99	+ 7·17	1·46	2·507
bl	+ 3·30	+ 2·74	1·16	+ 8·85	+ 7·96	1·56	2·905
v	+ 2·40	+ 1·99	0·85	+ 9·71	+ 8·71	1·78	4·377
	$[\delta]_{v/r}$ = — 0·37°!			$[\delta]_{v/r}$ = + 3·81°!			

Die nebenstehenden Ester vereinigen in sich den Typus der Äpfelsäureester und der aktiven Chlorbernsteinsäureester; sie zerfallen in zwei Gruppen, deren Verhalten ganz verschieden ist: 1. die Acetylchloräpfelsäureester (Tabellen 50 und 51), für welche die Dispersionskoeffizienten ungewöhnliche Werte ergeben, mit der Temperatur sich ändern und einen anormalen Verlauf zeigen; sie besitzen eine abnorme Rotationsdispersion; 2. die Chloräpfelsäureester, welche das Ausgangsmaterial für die anormal dispergierenden acetylierten Ester repräsentieren, trotzdem aber einen normalen Gang der Dispersion aufweisen. Für diese Ester (Tabellen 48 und 49) sind die Dispersionskoeffizienten nahezu identisch — im Mittel **1**; **1·78**; **2·16**; **2·88**; —, ferner sind sie unabhängig von der Temperatur, und hinsichtlich ihrer Grösse schliessen sie sich eng an die vorherbetrachteten aktiven Halogenbernsteinsäureester an. Der Acetylchloräpfelsäuredimethylester zeichnet sich durch ungemein grosse Dispersionskoeffizienten aus, während sein Homologes, der Acetylchloräpfelsäurediäthylester (bei 100°) normal dispergierend ist, jedoch auffallend niedrige Dispersionskoeffizienten aufweist. Auf Grund des normalen Verhaltens der einfachen Äpfelsäureester, der Acetyläpfelsäureester und der *d*-Chlorbernsteinsäureester hätten wir durch Analogieschluss auch für die Acetylchloräpfelsäureester normale Rotationsdispersion prognostiziert: der Versuch belehrt uns vom Gegenteil und zeigt, wie notwendig die Untersuchung der aktiven Individuen bei verschiedenen Farben und Temperaturen ist.

II. Lösungen optisch-aktiver Substanzen in inaktiven Solvenzien.

Zur Prüfung der Abhängigkeit der Rotationsdispersion von der Konzentration und Natur der aktiven Substanzen, die in verschiedenartigen optisch-inaktiven Medien gelöst waren, wurden die nachstehenden Verbindungen benutzt: *l*-Äpfelsäuredimethylester, *l*-Äpfelsäurediäthylester, *l*-Acetyläpfelsäuredimethylester, *d*-Limonen, *l*-Menthol und *d*-*α*-Monobromkampfer, — also Stoffe, die eine grosse Verschiedenheit hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution und ihres optischen Drehungsvermögens aufwiesen; letzteres variierte z. B. für $[\alpha]^r = -5{\cdot}83^0$ (freier Äpfelsäuredimethylester) bis $[\alpha]_r = +100^0$ (*d*-*α*-Monobromkampfer).

Auch für die optisch-inaktiven Lösungsmittel wurde eine möglichst grosse Mannigfaltigkeit angestrebt.

Die benutzten Lichtarten umfassten, je nach den gemessenen Objekten, drei, vier, bzw. fünf Farben.

Die Versuchstemperatur schwankte meist zwischen 17—18°.

A. l-Äpfelsäuredimethylester.

Tabelle 52. Lösungsmittel: Essigsäureäthylester, $CH_3COOC_2H_5$.

	$c = 20{\cdot}42;\ l = 2$			$c = 10{\cdot}21;\ l = 2$			$c = 2{\cdot}55;\ l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 2·66°	— 6·51°	1	— 1·33°	— 6·51°	1	— 0·33°	— 6·47°	1	1
gr	— 3·94	— 9·65	1·48	— 1·97	— 9·65	1·40	— 0·48	— 9·41	1·45	1·47
v	— 4·95	— 12·12	1·87	— 2·47	— 12·10	1·86	— 0·62	— 12·2	1·88	1·87
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}58$			$= 0{\cdot}58$			$= 0{\cdot}60$			0·59

Tabelle 53. Lösungsmittel: Zimtsäureäthylester, $C_6H_5CH:CH.COOC_2H_5$.

	$c = 20{\cdot}43;\ l = 1$			$c = 10{\cdot}20;\ l = 1$			$c = 5{\cdot}10;\ l = 1$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 1·48°	— 7·24°	1	— 0·74°	— 7·25°	1	— 0·38°	— 7·45°	1	1
gr	— 2·23	— 10·91	1·51	— 1·14	— 11·17	1·54	— 0·57	— 11·18	1·50	1·52
v	— 2·89	— 14·14	1·95	— 1·45	— 14·21	1·96	— 0·74	— 14·51	1·95	1·95
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}63$			$= 0{\cdot}62$			$= 0{\cdot}63$			0·63

Tabelle 54. Lösungsmittel: Aceton.

	$c = 17{\cdot}60;\ l = 2$			$c = 8{\cdot}80;\ l = 2$			$c = 4{\cdot}40;\ l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 3·11°	— 8·84°	1	— 1·60°	— 9·09°	1	— 0·82°	— 9·32°	1	1
gr	— 4·79	— 13·61	1·54	— 2·44	— 13·86	1·53	— 1·26	— 14·32	1·54	1·54
v	— 6·41	— 18·21	2·06	— 3·24	— 18·41	2·02	— 1·67	— 18·98	2·04	2·03
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}69$			$= 0{\cdot}67$			$= 0{\cdot}67$			0·68

Tabelle 55. Lösungsmittel: Benzol.

	$c = 15{\cdot}22;\ l = 2$			$c = 7{\cdot}76;\ l = 2$			$c = 3{\cdot}88;\ l = 2$		
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.
r	— 0·93°	— 3·0 °	1	— 0·32°	— 2·06°	1	— 0·11°	— 1·42°	—
gr	— 1·13	— 3·64	1·21	— 0·30	— 1·94	0·94	— 0·07	— 0·90	—
v	— 0·91	— 2·93	0·98	— 0·02	— 0·13	0·06 !	+ 0·22	+ 2·84 !	—

Tabelle 56. Zimtaldehyd.

	$c = 15{\cdot}18;\ l = 1$			$c = 3{\cdot}80;\ l = 1$			$c = 0{\cdot}95;\ l = 1$		
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.
r	— 0·88°	— 5·8 °	1	+ 0·26 !°	+ 6·84°	1	+ 0·66°	+ 69·5°	1
gr	— 1·20	— 7·91	1·36	+ 0·56 !	+ 14·7	2·15	+ 1·16	+ 122·1	1·76
v	— 1·30	— 8·56	1·48	+ 1·06 !	+ 28·0	4·08	+ 1·80	+ 189·5	2·73

Tabelle 57. Lösungsmittel: α-Bromnaphtalin.

	$c = 27{\cdot}2;\ l = 2$			$c = 6{\cdot}8;\ l = 2$			$c = 1{\cdot}7;\ l = 2$		
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.
r	— 2·14°	— 3·90°	1	+ 0·03°	+ 0·2°	1	+ 0·11°	+ 3·3°	1
gr	— 3·03	— 5·57	1·4	+ 0·16	+ 1·2	(5·3)	+ 0·25	+ 7·4	2·3
v	— 3·52	— 6·47	1·65	+ 0·41	+ 3·0	(13·7)	+ 0·54	+ 15·9	4·9

Tabelle 58. Lösungsmittel: Chloroform.

	$c = 17{\cdot}18;\ l = 2$			$c = 4{\cdot}30;\ l = 2$			$c = 1{\cdot}07;\ l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	+ 0·70°	+ 2·07°	1	+ 0·25°	+ 2·91°	1	+ 0·07°	+ 3·27°	1	1
gr	+ 1·55	+ 4·51	2·21	+ 0·51	+ 6·00	2·0	+ 0·15	+ 7·01	2·1	2·1
v	+ 3·17	+ 9·23	4·53	+ 1·01	+ 11·74	4·0	+ 0·30	+ 14·02	4·3	4·2
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1{\cdot}59$			$= 1{\cdot}50$			$= 1{\cdot}53$			1·54

B. 1-Äpfelsäurediäthylester.

Tabelle 59. Lösungsmittel: Essigsäureäthylester.

	$c = 29{\cdot}90$; $l = 2$			$c = 14{\cdot}95$; $l = 2$			$c = 7{\cdot}47$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	− 5·65°	− 9·49°	1	− 2·93°	− 9·8°	1	− 1·47°	− 9·8°	1	1
gr	− 8·85	− 14·80	1·57	− 4·52	− 15·1	1·54	− 2·27	− 15·4	1·55	1·55
v	− 12·07	− 20·18	2·12	− 6·15	− 20·6	2·09	− 3·10	− 20·8	2·11	2·11
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}72$			$= 0{\cdot}71$			$= 0{\cdot}71$			i. M. 0·71

Tabelle 60. Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

	$c = 32{\cdot}8$, $l = 2$			$c = 16{\cdot}4$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	− 5·53°	− 8·37°	1	− 2·60°	− 7·92°	1	1
gr	− 8·65	− 13·18	1·56	− 4·02	− 12·30	1·55	1·55
v	− 11·59	− 17·67	2·09	− 5·28	− 16·1	2·03	2·06
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}70$			$= 0{\cdot}67$			i. M. 0·69

Tabelle 61. Lösungsmittel: Benzol.

	$c = 22{\cdot}60$; $l = 2$			$c = 11{\cdot}30$; $l = 2$			$c = 2{\cdot}82$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	− 3·70°	− 8·19°	1	− 1·81°	− 8·01°	1	− 0·42°	− 7·4°	1	1
gr	− 5·68	− 12·57	1·52	− 2·79	− 12·35	1·54	− 0·66	− 11·9	1·57	1·54
v	− 7·56	− 16·72	2·04	− 3·62	− 16·02	2·00	− 0·84	− 14·7	2·00	2·01
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}68$			$= 0{\cdot}65$			$= 0{\cdot}64$			i. M. 0·66

Tabelle 62. Lösungsmittel: Chloroform.

	$c = 26{\cdot}92;\ l = 2$			$c = 6{\cdot}73;\ l = 2$			$c = 1{\cdot}68;\ l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 2·11°	— 3·9°	1	— 0·52°	— 3·9°	1	— 0·12°	— 3·6°	1	1
gr	— 2·96	— 5·5	1·40	— 0·71	— 5·3	1·37	— 0·15	— 5·1	1·41	1·40
v	— 3·33	— 6·2	1·58	— 0·80	— 6·0	1·54	— 0·20	— 6·0	(1·66)	1·56
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}42$			$= 0{\cdot}40$			$(= 0{\cdot}53)$		i. M.	0·41

C. l-Acetyläpfelsäuredimethylester.

Tabelle 63. Lösungsmittel: Aceton.

	$c = 27{\cdot}40;\ l = 2$			$c = 6{\cdot}85;\ l = 2$			$c = 1{\cdot}70;\ l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 5·33°	— 9·7°	1	— 1·33°	— 9·7°	1	— 0·31°	— 9·1°	1	1
gr	— 8·43	— 15·4	1·58	— 2·14	— 15·6	1·61	— 0·50	— 14·7	1·61	1·60
v	— 11·67	— 21·3	2·20	— 2·96	— 21·6	2·23	— 0·67	— 19·7	2·16	2·20
	$[\delta]_{v\mid r} = 10{\cdot}6°$			$[\delta]_{v\mid r} = 10{\cdot}9°$			$[\delta]_{v\mid r} = 10{\cdot}6°$		i. M.	10·7°
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}76$			$= 0{\cdot}76$			$= 0{\cdot}74$		i. M.	0·76

Tabelle 64. Lösungsmittel: Chloroform.

	$c = 21{\cdot}4;\ l = 2$			$c = 5{\cdot}35;\ l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 3·48°	— 8·13°	1	— 0·80°	— 7·5°	1	1
gr	— 5·47	— 12·78	1·57	— 1·25	— 11·7	1·56	1·56
v	— 7·60	— 17·52	2·19	— 1·78	— 16·6	2·22	2·20
	$[\delta]_{v\mid r} = 9{\cdot}39°$			$[\delta]_{v\mid r} = 9{\cdot}1°$		i. M.	9·3°
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}75$			$= 0{\cdot}78$		i. M.	0·76

Tabelle 65. Lösungsmittel: Essigsäureäthylester.

	$c = 27·2$; $l = 2$			$c = 9·1$; $l = 2$			$c = 4·75$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 10·04°	— 18·46°	1	— 3·33°	— 18·3°	1	— 1·76°	— 18·55°	1	1
gr	— 16·27	— 30·0	1·63	— 5·44	— 30·0	1·63	— 2·85	30·03	1·62	1·36
bl	— 18·70	— 34·4	1·87	— 6·19	— 34·0	1·87	— 3·28	34·56	1·87	1·87
v	— 22·89	— 42·1	2·28	— 7·67	— 42·1	2·30	— 4·07	42·89	2·31	2·30
	$[\delta]_{v\mid r}$ = 23·6°			$[\delta]_{v\mid r}$ = 23·8°			$[\delta]_{v\mid r}$ = 24·8°			i. M. 23·9°
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·79			= 0·79			= 0·81			i. M. 0·80

Tabelle 66. Lösungsmittel: Benzol.

	$c = 23·8$; $l = 2$			$c = 5·95$; $l = 2$			$c = 1·49$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 6·56°	— 13·8°	1	— 1·81°	— 15·2°	1	— 0·44°	— 14·8°	1	1
gr	— 10·56	— 22·2	1·61	— 2·92	— 24·5	1·61	— 0·72	— 24·2	1·64	1·62
v	— 15·07	— 31·7	2·29	— 4·20	— 35·3	2·32	— 1·03	— 34·6	2·34	2·32
	$[\delta]_{v/r}$ = 17·9°			$[\delta]_{v/r}$ = 20·1°			$[\delta]_{v/r}$ = 19·8°			i. M. 19·3°
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·81			= 0·82			= 0·82			i. M. 0·82

Tabelle 67. Lösungsmittel: Zimtsäureäthylester.

	$c = 30·25$; $l = 2$			$c = 10·08$; $l = 2$			$c = 3·36$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 14·05°	— 23·2°	1	— 5·29°	— 26·2°	1	— 1·76°	— 26·3°	1	1
gr	— 23·26	— 38·4	1·66	— 8·80	— 43·6	1·66	— 3·08	— 46·0	1·75	1·69
bl	— 26·93	— 44·5	1·92	— 10·21	— 50·5	1·93	— 3·60	— 53·7	2·05	1·97
v	— 34·05	— 56·3	2·42	— 12·99	— 64·3	2·45	— 4·35	— 65·0	2·47	2·45
	$[\delta]_{v/r}$ = 33·1°			= 38·1°			= 38·7°			
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·86			= 0·87			= 0·84			i. M. 0·86

Tabelle 68. α-Bromnaphtalin.

	$c = 14{\cdot}9$; $l = 2$		
	α	$[\alpha]$	D.-K.
r	$-5{\cdot}90^\circ$	$-19{\cdot}8^\circ$	1
gr	$-10{\cdot}07$	$-33{\cdot}8$	1·70
v	$-14{\cdot}58$	$-49{\cdot}0$	2·47

$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}86$ $[\delta]_{v|r} = 29{\cdot}1^\circ$

Tabelle 69. Lösungsmittel: Chinolin.

	$c = 21{\cdot}0$; $l = 2$			$c = 7{\cdot}0$; $l = 2$			$c = 2{\cdot}33$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	$-12{\cdot}65^\circ$	$-30{\cdot}1^\circ$	1	$-4{\cdot}68^\circ$	$-33{\cdot}4^\circ$	1	$-1{\cdot}63^\circ$	$-35{\cdot}0^\circ$	1	1
gr	$-21{\cdot}26$	$-50{\cdot}6$	1·68	$-8{\cdot}05$	$-57{\cdot}5$	1·72	$-2{\cdot}79$	$-60{\cdot}0$	1·71	1·70
bl	$-24{\cdot}38$	$-58{\cdot}0$	1·93	$-9{\cdot}40$	$-67{\cdot}1$	2·01	$-3{\cdot}29$	$-70{\cdot}6$	2·01	1·98
v	$-30{\cdot}52$	$-72{\cdot}7$	2·41	$-11{\cdot}92$	$-85{\cdot}1$	2·55	$-4{\cdot}23$	$-90{\cdot}8$	2·59	2·52
	$[\delta]_{v\vert v} = 42{\cdot}6$			$= 51{\cdot}7^\circ$			$= 55{\cdot}8$			(i. M. 50°)
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}84$			$= 0{\cdot}89$			$= 0{\cdot}93$			(i. M. 0·89)

Tabelle 70. Lösungsmittel: Zimtaldehyd.

	$c = 27{\cdot}6$; $l = 2$			$c = 9{\cdot}2$; $l = 2$			im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	$-6{\cdot}24^\circ$	$-11{\cdot}6^\circ$	1	$-2{\cdot}00^\circ$	$-10{\cdot}9^\circ$	1	1
gr	$-8{\cdot}90$	$-16{\cdot}1$	1·43	$-2{\cdot}75$	$-15{\cdot}0$	1·38	1·40
bl	$-9{\cdot}34$	$-16{\cdot}9$	1·49	$-2{\cdot}83$	$-15{\cdot}4$	1·41	1·45
v	$-9{\cdot}65$	$-17{\cdot}5$	1·55	$-2{\cdot}94$	$-16{\cdot}0$	1·47	1·51
	$[\delta]_{v\vert r} = 5{\cdot}9^\circ$			$= 5{\cdot}1^\circ$			i. M. 5·5°
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}38$			$= 0{\cdot}34$			i. M. 0·36

D. d-Limonen, $C_{10}H_{16}$, $M = 136$.

Tabelle 71.

Lösungsmittel: Methylalkohol.

	$c = 9·27$ $l = 2$			$c = 1·82$ $l = 2$			$c = 0·364$ $l = 2$			Im Mittel D.-K.
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	
r	15·39°	83·01°	1	3·11°	85·45°	1	0·61°	83·8°	1	1
D	20·27	109·3	1·32	3·96	108·7	1·27	0·78	107·1	1·28	1·29
gr	25·82	139·3	1·68	5·11	139·2	1·64	1·00	137·4	1·64	1·65
bl	32·13	173·3	2·09	6·35	174·5	2·04	1·25	171·7	2·05	2·06
v	38·69	208·6	2·51	7·66	210·4	2·46	1·57	215·6	2·57	2·51
	$[\delta]_{v/r}$ = 125·6°			= 124·9°			= 131·8°, im Mittel 127°			
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·90			= 0·90			= 0·96, „ „ 0·92			

Tabelle 72.

Lösungsmittel: Äthylalkohol.

	$c = 10·59$ $l = 2$			$c = 2·244$ $l = 2$			$c = 0·449$ $l = 2$			Im Mittel D.-K.
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	
r	17·90°	84·50°	1	3·75°	83·54°	1	0·75°	83·2°	1	1
D	23·72	112·00	1·33	5·05	112·7	1·35	1·00	111·4	1·33	1·34
gr	29·91	141·25	1·67	6·27	139·7	1·67	1·28	142·6	1·70	1·68
bl	36·99	174·65	2·07	7·75	172·6	2·07	1·59	177·1	2·12	2·09
v	45·26	213·70	2·53	9·63	214·5	2·57	1·98	220·0	2·64	2·58
	$[\delta]_{v/r}$ = 129·2°			= 131·0°			= 136·8°, im Mittel 132°			
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·92			= 0·94			= 0·96, „ „ 0·94			

Tabelle 73.

Lösungsmittel: Aceton.

	$c = 10.36$ $l = 2$			$c = 2.617$ $l = 2$			$c = 0.523$ $l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	17·80°	85·90°	1	4·44°	84·84°	1	0·90°	85·96°	1	1
D	23·52	112·5	1·32	5·90	112·7	1·33	1·20	115·0	1·33	1·33
gr	29·78	143·7	1·67	7·40	141·4	1·67	1·51	144·2	1·68	1·67
bl	36·17	174·9	2·03	9·30	177·7	2·09	1·92	183·0	2·13	2·08
v	44·83	216·4	2·52	11·30	215·9	2·55	2·33	222·0	2·59	2·55
	$[\delta]_{v/r}$ = 130·5°			= 131·1°			= 134·6°, im Mittel 133·5°			
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·91			= 0·93			= 0·91, „ „ 0·92			

Tabelle 74.

Lösungsmittel: Essigsäureäthylester.

	$c = 9.21$ $l = 2$			$c = 2.35$ $l = 2$			$c = 0.470$ $l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	15·74°	85·44°	1	4·00°	85·13°	1	0·80°	85·1°	1	1
D	20·80	112·9	1·32	5·34	113·6	1·33	1·08	114·8	1·35	1·33
gr	26·28	142·7	1·66	6·64	141·4	1·66	1·36	144·6	1·70	1·67
bl	32·66	177·3	2·08	8·32	177·0	2·08	1·67	177·6	2·09	2·08
v	40·16	218·0	2·55	10·22	217·5	2·55	2·08	220·0	2·60	2·57
	$[\delta]_{v/r}$ = 132·6°			= 132·4°			= 134·9°, im Mittel 133·3°			
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·93			= 0·94			= 0·94, „ „ 0·94			

Tabelle 75.

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.

	$c = 10{\cdot}099$ $l = 2$			$c = 2{\cdot}136$ $l = 2$			$c = 0{\cdot}427$ $l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	17·27°	85·49°	1	3·60°	84·29°	1	0·71°	83·1°	1	1
D	22·78	112·6	1·32	4·82	112·8	1·34	0·97	113·0	1·37	1·34
gr	28·69	142·1	1·66	5·98	140·0	1·66	1·19	139·3	1·68	1·67
bl	35·69	176·7	2·07	7·53	176·2	2·09	1·47	171·8	2·07	2·08
v	43·89	217·3	2·54	9·26	216·7	2·57	1·85	216·2	2·60	2·57
	$[\delta]_{v\vert r}$ = 131·8°			= 132·4°			= 133·1°, im Mittel 132·4°			
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·93			= 0·95			= 0·96, „ „ 0·95			

Tabelle 76.

Lösungsmittel: Benzol.

	$c = 11{\cdot}137$ $l = 2$			$c = 2{\cdot}614$ $l = 2$			$c = 0{\cdot}523$ $l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	20·10°	90·24°	1	4·72°	90·26°	1	0·92°	88·0°	1	1
D	26·58	122·1	1·32	6·30	120·5	1·33	1·23	117·6	1·34	1·33
gr	33·62	151·0	1·67	7·90	151·1	1·69	1·55	148·2	1·68	1·68
bl	42·01	188·6	2·09	9·94	190·1	2·10	1·94	186·0	2·11	2·10
v	51·31	230·3	2·55	12·26	234·5	2·59	2·36	225·6	2·57	2·57
	$[\delta]_{v\vert r}$ = 140·1°			= 144·2°			= 137·6°, im Mittel 140·6°			
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ = 0·93			= 0·95			= 0·93, „ „ 0·94			

E. l-Menthol, $C_{10}H_{19}OH$. $M = 156$.

Tabelle 77.

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.

	$c = 10{\cdot}241$ $l = 2$			$c = 2{\cdot}647$ $l = 2$			$c = 0{\cdot}529$ $l = 2$			Im Mittel D.-K.
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	
r	— 7·32°	— 35·74°	1	— 1·78°	— 33·62°	1	— 0·35°	— 33·06°	1	1
D	— 9·54	— 46·58	1·34	— 2·39	— 45·14	1·34	— 0·47	— 44·38	1·34	1·34
gr	— 12·00	— 58·60	1·63	— 2·91	— 54·96	1·63	— 0·59	— 55·72	1·68	1·65
bl	— 14·64	— 71·5	2·00	— 3·63	— 68·57	2·04	— 0·73	— 68·93	2·08	2·04
v	— 17·41	— 85·0	2·36	— 4·14	— 78·20	2·33	— 0·83	— 78·38	2·37	2·35
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}84$			= 0·81			= 0·81, im Mittel 0·82			
	$[\delta]_{v\vert r} = 49{\cdot}3°$			= 44·6°			= 45·3°, „ „ 46·4°			

Tabelle 78.

Lösungsmittel: Aceton.

	$c = 10{\cdot}125$ $l = 2$			$c = 2{\cdot}374$ $l = 2$			$c = 0{\cdot}4747$ $l = 2$			Im Mittel D.-K.
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	
r	— 7·40°	— 36·54°	1	— 1·75°	— 36·86°	1	— 0·35°	— 36·86°	1	1
D	— 9·71	— 47·94	1·31	— 2·28	— 48·03	1·30	— 0·45	— 47·40	1·30	1·30
gr	— 12·06	— 59·54	1·63	— 2·82	— 59·39	1·61	— 0·56	— 58·98	1·60	1·61
bl	— 14·95	— 73·82	2·02	— 3·58	— 75·43	2·04	— 0·70	— 73·72	2·00	2·02
v	— 17·61	— 86·94	2·38	— 4·11	— 86·58	2·35	— 0·81	— 85·3	2·31	2·35
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}84$			= 0·84			= 0·82, im Mittel 0·83			
	$[\delta]_{v\vert r} = 50{\cdot}4°$			= 49·7°			= 48·4°, „ „ 49·5°			

Tabelle 79. Lösungsmittel: Essigsäureäthylester.

	$c = 9.823$ $l = 2$			$c = 2.364$ $l = 2$			$c = 0.4728$ $l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 7·25°	— 36·89°	1	— 1·70°	— 35·96°	1	— 0·35°	— 37·0°	1	1
D	— 9·46	— 48·14	1·30	— 2·28	— 48·22	1·34	— 0·46	— 48·6	1·31	1·32
gr	— 11·83	— 60·20	1·63	— 2·82	— 59·65	1·66	— 0·58	— 61·3	1·66	1·65
bl	— 14·50	— 73·30	2·00	— 3·46	— 73·19	2·04	— 0·70	— 74·0	2·00	2·01
v	— 17·24	— 87·72	2·38	— 4·04	— 85·47	2·38	— 0·82	— 86·8	2·34	2·37
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}84$			$= 0{\cdot}83$			$= 0{\cdot}81$, im Mittel 0·83			
	$[\delta]_{v\vert r} = 50{\cdot}8°$			$= 49{\cdot}5°$			$= 49{\cdot}8°$, „ „ 50·0°			

Tabelle 80. Lösungsmittel: Benzol.

	$c = 10.097$ $l = 2$			$c = 2.906$ $l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 7·13°	— 35·32°	1	— 2·00°	— 34·5°	1	1
D	— 9·29	— 46·02	1·30	— 2·62	— 45·2	1·31	1·31
gr	— 11·70	— 57·95	1·64	— 3·29	— 56·6	1·62	1·63
bl	— 14·43	— 71·47	2·02	— 4·00	— 69·0	2·00	2·01
v	— 16·90	— 83·71	2·37	— 4·66	— 80·2	2·33	2·35
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}84$			$= 0{\cdot}81$, im Mittel 0·83			
	$[\delta]_{v\vert r} = 48{\cdot}4°$			$= 45{\cdot}7°$, „ „ 47·0°			

Tabelle 81. Lösungsmittel: Äthylalkohol.

	$c = 9.629$ $l = 2$			$c = 2.3136$ $l = 2$			$c = 0.4627$ $l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	— 7·29°	— 37·81°	1	— 1·80°	— 38·9°	1	— 0·35°	— 37·8°	1	1
D	— 9·57	— 50·58	1·31	— 2·34	— 50·6	1·30	— 0·47	— 50·8	1·34	1·32
gr	— 11·91	— 61·77	1·63	— 2·89	— 62·4	1·61	— 0·59	— 63·8	1·68	1·64
bl	— 14·85	— 77·07	2·04	— 3·61	— 78·1	2·01	— 0·70	— 75·7	2·00	2·02
v	— 17·39	— 90·18	2·38	— 4·23	— 91·4	2·35	— 0·82	— 88·6	2·34	2·36
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}85$			$= 0{\cdot}84$			$= 0{\cdot}80$, im Mittel 0·83			
	$[\delta]_{v\vert r} = 52{\cdot}4°$			$= 52{\cdot}5°$			$= 50{\cdot}8°$, „ „ 51·9°			

F. d-α-Monobromkampfer, $C_{10}H_{15}BrO$; $M = 231$.

Tabelle 82. Lösungsmittel: Äthylalkohol.

	$c = 9{\cdot}962;\ l = 2$			$c = 2{\cdot}570;\ l = 2$			$c = 0{\cdot}5141;\ l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	19·46°	97·68°	1	4·92°	95·7°	1	0·98°	95·3°	1	1
D	26·85	134·8	1·38	7·01	136·3	1·42	1·41	137·1	1·44	1·41
gr	35·43	177·8	1·82	9·05	176·1	1·84	1·80	175·2	1·84	1·83
bl	47·04	236·2	2·42	11·89	231·3	2·42	2·36	229·0	2·39	2·41
v	63·05	316·4	3·23	16·06	312·4	3·26	3·19	310·3	3·26	3·25
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1{\cdot}23$			$= 1{\cdot}23$			$= 1{\cdot}23$; im Mittel 1·23			
	$[\delta]_{v/r} = 218{\cdot}7°$			$= 216{\cdot}7°$			$= 215{\cdot}0$; „ „ 217°			

Tabelle 83. Lösungsmittel: Äther.

	$c = 9{\cdot}758;\ l = 2$			$c = 2{\cdot}2575;\ l = 2$			$c = 0{\cdot}9232;\ l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K	D.-K.
r	19·45°	99·7°	1	4·59°	101·6°	1	1·91°	104·3°	1	1
D	26·58	136·3	1·36	6·22	137·7	1·36	2·54	138·8	1·33	1·35
gr	35·82	183·7	1·84	8·24	182·5	1·80	3·41	186·3	1·80	1·81
bl	47·67	244·4	2·45	11·07	245·1	2·41	4·61	251·9	2·41	2·42
v	63·35	324·6	3·26	14·79	327·5	3·22	6·21	336·0	3·25	3·24
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1{\cdot}22$			$= 1{\cdot}24$			$= 1{\cdot}24$; im Mittel 1·23			
	$[\delta]_{v/r} = 224{\cdot}9°$			$= 225{\cdot}9°$			$= 231{\cdot}7$; „ „ 227°			

Tabelle 84. Lösungsmittel: Aceton.

	$c = 7·716;\ l = 2$			$c = 2·647;\ l = 2$			$c = 0·5294;\ l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	15·88°	102·9°	1	5·34°	100·9°	1	1·07°	101·0°	1	1
D	21·83	141·5	1·38	7·44	140·6	1·39	1·48	140·0	1·38	1·38
gr	28·96	187·7	1·82	9·90	186·9	1·85	1·98	186·9	1·85	1·84
bl	38·47	249·4	2·42	13·02	245·9	2·44	2·63	248·4	2·46	2·44
v	50·18	325·3	3·16	17·27	326·1	3·23	3·47	327·6	3·24	3·21
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1·19$			$= 1·20$			$= 1·21$; im Mittel 1·20			
	$[\delta]_{v/r} = 222·4°$			$= 225·2°$			$= 226·6$; „ „ 225°			

Tabelle 85. Lösungsmittel: Essigsäureäthylester.

	$c = 8·688;\ l = 2$			$c = 2·775;\ l = 2$			$c = 0·555;\ l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	17·78°	102·3°	1	5·64°	101·6°	1	1·12°	100·9°	1	1
D	24·29	139·7	1·37	7·75	139·6	1·37	1·55	139·6	1·38	1·37
gr	32·25	185·7	1·81	10·23	184·3	1·81	2·05	184·7	1·83	1·82
bl	42·89	246·8	2·41	13·68	246·5	2·43	2·73	246·0	2·44	2·43
v	57·60	331·4	3·24	18·11	326·3	3·21	3·62	326·1	3·23	3·23
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1·23$			$= 1·22$			$= 1·22$; im Mittel 1·22			
	$[\delta]_{v/r} = 229·1°$			$= 224·7°$			$= 225·2$; „ „ 226°			

Tabelle 86. Lösungsmittel: Benzol.

	$c = 10·171;\ l = 2$			$c = 2·362;\ l = 2$			$c = 0·472;\ l = 2$			Im Mittel
	α	$[\alpha]$	D.-K	α	$[\alpha]$	D.-K	α	$[\alpha]$	D.-K.	D.-K.
r	18·03°	88·65°	1	4·18°	88·51°	1	0·83°	87·9°	1	1
D	24·52	120·5	1·36	5·69	120·5	1·36	1·14	120·7	1·37	1·36
gr	32·79	161·2	1·82	7·56	160·1	1·81	1·50	158·8	1·81	1·81
bl	43·45	213·6	2·41	10·16	215·1	2·43	2·02	213·8	2·43	2·42
v	56·49	277·7	3·13	13·10	277·4	3·13	2·62	277·3	3·16	3·14
	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 1·18$			$= 1·18$			$= 1·19$; im Mittel 1·18			
	$[\delta]_{v/r} = 189·0°$			$= 188·9°$			$= 189·4$; „ „ 189°			

A. Die Rotationsdispersion des freien *l*-**Äpfelsäuredimethylesters** war normal; aus der Tabelle 22 entlehnen wir:

für die Dispersionskoeffizienten:

1, 1·48, 1·65, 1·83 bei 20°, bzw. 1, 1·48, 1·65, 1·91 bei 100°

und für die relative Rotationsdispersion:

$$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}56, \text{ bzw. } 0{\cdot}61, \text{ bei } 20^\circ, \text{ bzw. } 100^\circ.$$

Der gelöste Äpfelsäuredimethylester kann dagegen sowohl normal, als auch anomal dispergierend sein; es hängt dieses von der Natur des Lösungsmittels, wie auch von der Konzentration ab. Hierbei tritt die gewöhnliche Begleiterscheinung der anomalen Dispersion, die Umkehr des Vorzeichens der Umdrehung auf.

Normale Rotationsdispersion tritt auf und ist von der Konzentration unabhängig: in Essigsäureester, Zimtsäureester und Aceton (Tabelle 52, 53, 54): die Drehungsrichtung ist diejenige des freien Esters.

Anomale Rotationsdispersion und Änderung der Drehungsrichtung in Abhängigkeit von der Verdünnung liegt vor: in Benzol, Zimtaldehyd und α-Bromnaphtalin (Tabellen 55, 56 und 57).

Das Vorzeichen der Drehung ist umgekehrt, die Rotationsdispersion ist normal, aber von ganz anderer Grössenordnung: in Chloroformlösung (Tabelle 58).

B. Für den freien *l*-**Äpfelsäurediäthylester**[1]) hatten wir früher eine normale Rotationsdispersion konstatiert (vgl. Tabelle 23), und zwar bei 20°: Dispersionskoeffizienten = 1, 1·54, 1·70, 2·07;

$$\text{relative Rotationsdispersion } \frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}69.$$

Im Gegensatz zu dem *l*-Äpfelsäuredimethylester treffen wir nun für den Diäthylester auch in der Lösung die normale Rotationsdispersion an. Die Drehungsrichtung ist keiner Änderung unterworfen, die Konzentration der Lösung bewirkt keine nennenswerte Verschiebung der Dispersionsverhältnisse, und die Natur der Lösungsmittel erweist sich (mit Ausnahme von Chloroform) ohne wesentlichen Einfluss:

[1]) Über die Molekulargrössen des vorstehenden Esters in Chloroform und den andern Solvenzien, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 386 (1905), u. **39**, Heft 3 (1906).

Lösungsmittel	Mittelwerte	
	der Dispersionskoeffizienten	der rel. R.-Disp.
Essigsäureäthylester	1; 1·55; —; 2·11	0·71
Schwefelkohlenstoff	1; 1·55; —; 2·06	0·69
Benzol	1; 1·54; —; 2·01	0·66
im Mittel	1; 1·55; —; 2·06	i. M. 0·69
(Chloroform	1; 1·40; —, 1·56	0·41)

Die für die verschiedenen Konzentrationen in den drei ganz abweichend konstituierten Solvenzien abgeleiteten Mittelwerte erweisen sich als identisch mit den Dispersionsgrössen des freien Esters.

C. Der freie *l*-**Acetyläpfelsäuredimethylester** wies folgende Rotationsdispersionen auf (Tabelle 28):

Dispersionskoeffizienten (bei 20°) — 1: 1·61; 1·84; 2·23;
spezifische Rotationsdispersion $[\alpha]_v - [\alpha]_r = [\delta]_{v|r} = 20{\cdot}72°$;

relative Rotationsdispersion $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0{\cdot}76$.

Die Dispersionsverhältnisse sind demnach normal.

Für den gelösten Ester ergibt sich ebenfalls eine normale Rotationsdispersion. Hierbei haben wir folgendes zu verzeichnen: 1. in jedem einzelnen Lösungsmittel ist die Rotationsdispersion von der Konzentration unabhängig, d. h. sowohl die Dispersionskoeffizienten, als auch die spezifischen und relativen Rotationsdispersionen bleiben konstant, trotzdem die Konzentration der Lösung sehr erheblich verändert wird (eine Ausnahme zeigt die Lösung in Chinolin, Tabelle 69, wo infolge des basischen Charakters dieses Lösungsmittels chemische Wechselwirkungen naheliegen); 2. bei einer Gegenüberstellung der verschiedenen Lösungsmittel zeigt sich in mehr oder weniger ausgeprägter Weise ein Einfluss der Natur jedes Solvens; während die Werte für die Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen untereinander harmonieren, spricht sich in den Grössen für die spezifischen Rotationsdispersionen der individuelle Einfluss jedes Lösungsmittels sehr deutlich aus (Tab. 63—70):

Lösungsmittel	Mittlere Werte für die			gewöhnl. Disp. bei 20°
	Dispers.-Koeffiz.	rel. R.-D.	spez. R.-D.	$= \frac{n_{H\gamma} - n_C}{d}$
Chloroform	1; 1·56; — ; 2·20	0·76	9·3°	0·0115
Aceton	1; 1·60; — ; 2·20	0·76	10·7	0·0134
Essigsäureester	1; 1·63; 1·87; 2·30	0·80	23·9	0·0111
Benzol	1; 1·62; — ; 2·32	0·82	19·3	0·0307
α-Bromnaphtalin	1; 1·70; — ; 2·47	0·86	29	0·0366
Zimtsäureester	1; 1·69; 1·97; 2·45	0·86	ca. 38	0·0461
Chinolin	1; 1·70; 1·98; 2·52	0·89	ca. 50	0·0368
Zimtaldehyd	1; 1·40; 1·45; 1·51	0·36	9·5	0·0709

Schalten wir die beiden Solvenzien Chinolin und Zimtaldehyd aus, weil hier tiefergehende, chemische Vorgänge zwischen den Lösungskomponenten wahrscheinlich sind, so können wir sagen, dass im allgemeinen die Rotationsdispersion eines gelösten aktiven Körpers abhängig ist von der (gewöhnlichen) Dispersion des Lösungsmittels: in den am stärksten dispergierenden Solvenzien (mit hohen Werten für $\frac{n_{H\gamma} - n_C}{d}$) erreichen auch die Dispersionskoeffizienten, die spezifischen und relativen Rotationsdispersionen ihre höchsten Werte, während in Solvenzien mit kleiner spezifischer Dispersion auch die Rotationsdispersion klein ist.

D. Wenn wir die Ergebnisse der Messungen an **dem** *d*-**Limonen** in den verschiedenen Solvenzien kurz zusammenfassen, so gelangen wir zu folgenden Schlüssen:

a. In jedem einzelnen Solvens ist die Rotationsdispersion von der Konzentration nahezu unabhängig: die Dispersionskoeffizienten, die relativen und spezifischen Rotationsdispersionen bleiben praktisch konstant.

b. Der gelöste aktive Körper hat in den verschiedenen Solvenzien die gleiche Rotationsdispersion:

Lösungsmittel	D.-K.					$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$	$[\alpha]_v - [\alpha]_r$
CH_3OH	1	1·29	1·65	2·06	2·51	0·92	127°
C_2H_5OH	1	1·34	1·68	2·09	2·58	0·94	132
CH_3COCH_3	1	1·33	1·67	2·08	2·55	0·92	132·5
$CH_3COOC_2H_5$	1	1·33	1·67	2·08	2·57	0·94	133·3
CCl_4	1	1·34	1·67	2·08	2·57	0·95	132·4
C_6H_6	1	1·33	1·68	2·10	2·57	0·94	140·6
im Mittel	1	1·33	1·67	2·08	2·56	0·94	1·33°

c. Die in den verschiedenen Lösungsmitteln und bei den mannigfaltigen Konzentrationen konstant bleibenden Grössen für die Rotationsdispersion des gelösten *d*-Limonens fallen mit den am freien Limonen ermittelten Werten zusammen:

d-Limonen: $t = 14°$, $d = 0·893$, $l = 1$.

	α	$[\alpha]$	D.-K.
r	+ 77·9°	+ 87·2°	1
gr	+ 130·6	+ 146·0	1·68
v	+ 200·5	+ 224·5	2·57

$$[\alpha]_v - [\alpha]_r = 137·3° \qquad \frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = 0·94$$

Diesen Grössen kommt daher die Bedeutung von charakteristischen Konstanten zu, welche sowohl für die freie (flüssige), als auch für die gelöste aktive Substanz Geltung haben.

E. Die Dispersionsverhältnisse in den Lösungen **des *l*-Menthols** sind in den Grundzügen übereinstimmend mit den bereits diskutierten Erscheinungen; wiederum zeigt sich, dass die Rotationsdispersion konstant bleibt, trotzdem die Konzentration der Lösung erheblich variiert; und wiederum resultiert, dass die verschiedenen Lösungsmittel praktisch die gleichen Werte für die Dispersionskoeffizienten, die spezifischen und relativen Rotationsdispersionen ergeben (Tabellen 77—81):

Lösungsmittel	Mittelwerte für						
	Dispersionskoeffizienten					$[\alpha]_v - [\alpha]_r$	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$
CCl_4	1	1·34	1·65	2·04	2·35	46·4°	0·82°
CH_3COCH_3	1	1·30	1·61	2·02	2·35	49·5	0·83
$CH_3COOC_2H_5$	1	1·32	1·65	2·01	2·37	50·0	0·83
C_6H_6	1	1·31	1·63	2·01	2·35	47·0	0·83
C_2H_5OH	1	1·32	1·64	2·02	2·36	51·9	0·83
im Mittel	1	1·32	1·64	2·02	2·36	48·9	0·83

Es sei noch hervorgehoben, dass Menthol analoge Dispersionsverhältnisse aufweist, wie z. B. Acetyläpfelsäuredimethylester (Tabelle 66, Benzollösung); während nun die Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen für beide Körper identisch sind, differieren die Werte für die spezifische Rotationsdispersion sehr erheblich, — 48·9 gegenüber 19·3.

F. Dem gelösten **α-Monobromkampfer** kommt (Tabellen 82—86) eine normale, aber auffallend hohe Rotationsdispersion zu; die Dispersionskoeffizienten und die relativen Rotationsdispersionen erreichen Zahlen, die wir bei keiner der in dieser Abhandlung gemessenen Substanzen beobachtet haben. Diese Eigenschaft des Monobromkampfers steht jedoch nicht in direktem Zusammenhang mit der Grösse seines Drehungsvermögens, wie aus der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich ist:

	$[\alpha]_r$	$[\alpha]_v$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_r}$	$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$	$[\alpha]_v - [\alpha]_r$
α-Monobromkampfer (Tabelle 82)	+ 95·3°	+ 310·3°	3·26	1·23	215·0°
l-Mandelsäuremethylester (Tabelle 17)	— 95·4	— 256·1	2·70	0·98	160·7
Zimtsäure-*l*-amylester (Tabelle 9)	+ 5·5	— 15·83	2·88	1·05	10·3
Limonen (z. B. in freier Form)	+ 87·2	+ 224·5	2·57	0·94	137·3

Hohen Dispersionskoeffizienten und abnorm grossen relativen Rotationsdispersionen können daher sowohl sehr grosse, als auch sehr geringe Werte des Drehungsvermögens entsprechen. Es sei daran erinnert, dass nach **Arndtsens** Messungen dem Kampfer selbst abnorm hohe Dispersionskoeffizienten zukommen, z. B. $\frac{\alpha_e}{\alpha_c} = 4{\cdot}02$; diesem Werte stehen die Zahlen für Santonid $\left(\frac{\alpha_e}{\alpha_c} = 4{\cdot}03\right)$ und Parsantonid $\left(\frac{\alpha_e}{\alpha_c} = 3{\cdot}82\right)$, wie **Nasini** nachgewiesen hat, nahe.

Für den gelösten α-Monobromkampfer galten dieselben Regeln, wie für die früher betrachteten Substanzen, und zwar:

1. In jedem einzelnen Lösungsmittel üben sogar starke Konzentrationsänderungen keinen Einfluss auf die Rotationsdispersion aus.

2. Vergleichen wir die Verhältnisse der Rotationsdispersion des in verschiedenen Solvenzien gelösten Monobromkampfers, so ergibt sich aus den Materialien der Tabellen 82—86, dass die Rotationsdispersion in den fünf untersuchten Flüssigkeiten nahezu identische Werte aufweist:

Lösungsmittel	Mittlere Werte für D.-K.					$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$	$[\alpha]_v - [\alpha]_r$
C_2H_5OH	1	1·41	1·83	2·41	3·25	1·23	217°
$(C_2H_5)_2O$	1	1·35	1·81	2·42	3·24	1·23	227
CH_3COCH_3	1	1·38	1·84	2·44	3·21	1·20	225
$CH_3COOC_2H_5$	1	1·37	1·82	2·43	3·23	1·22	226
C_6H_6	1	1·36	1·81	2·42	3·14	1·18	(189)
im Mittel	1	1·37	1·82	2·43	3·22	1·21	224 (215°)

Am Schluss dieser Untersuchung wollen wir noch diejenigen Ergebnisse kurz wiederholen, welche eine allgemeinere Bedeutung beanspruchen können, d. h. das Verhalten einer grossen Zahl von verschiedenartig konstituierten optisch-aktiven Substanzen umfassen.

I. Die Rotationsdispersion ist eine in hervorragendem Masse konstitutive Eigenschaft, welche die Natur und Stabilität der am asymmetrischen Kohlenstoffatome befindlicher Radikale und Elemente widerspiegelt; wenn wir die Rotationsdispersion durch die „Dispersionskoeffizienten", bzw. durch die „relative", „spezifische" und „molekulare Rotationsdispersion" zahlenmässig ausdrücken, so äussert sich in der Grössenordnung all dieser Werte insbesondere der Einfluss der Doppelbindung, der geometrischen Isomerie, der ungesättigten und gesättigten Kohlenstoffringe, der Halogenatome u. a.

II. Für jeden homogenen aktiven Körper sind die Dispersionskoeffizienten $\frac{\alpha_v}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, $\frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r}$ und $\frac{\alpha_D}{\alpha_r}$, sowie die relative Rotationsdispersion $\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$ von der Temperatur nahezu unabhängig, da Temperatursteigerungen von 20 auf 100° die Grössenordnung dieser Werte nicht wesentlich beeinflussen, — wohl aber verändern sich die spezifische und molekulare Rotationsdispersion (also $[\delta]_{v|r}$ und $[\varDelta]_{v|r}$) mit der Temperatur, indem sie je nach der Natur des aktiven Individuums abnehmen oder zunehmen können, konform der Ab- oder Zunahme des Drehungsvermögens überhaupt.

III. In homologen Reihen aktiver Körper weisen die einzelnen Glieder praktisch die gleichen Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen auf, — Abweichungen von den Mittelwerten sind jedoch am häufigsten bei den ersten Gliedern jeder Reihe zu konstatieren (vgl. die aktiven Amylester der Oxalsäurereihe, die einfachen und acidylierten Mandelsäureester, die einfachen und acidylierten Äpfelsäureester, die aktiven Halogenbernsteinsäureester). Die spezifische Rotationsdispersion kann in homologen Reihen sowohl nahezu konstant, als auch abnehmend, bzw. zunehmend sein; im Zusammenhang damit erweist sich die molekulare Rotationsdispersion entweder nahezu konstant oder einen Maximalwert zustrebend.

IV. Hinsichtlich des Temperatureinflusses auf die Rotationsdispersion gilt die Regel, dass derselbe gleich gross ist für alle Farben eines gegebenen aktiven Körpers, d. h.:

$$\frac{[\alpha]_v^{100}}{[\alpha]_v^{20}} = \frac{[\alpha]_{bl}^{100}}{[\alpha]_{bl}^{20}} = \frac{[\alpha]_{gr}^{100}}{[\alpha]_{gr}^{20}} = \frac{[\alpha]_r^{100}}{[\alpha]_r^{20}}, \text{ bzw. } t_{[\alpha]_v} = t_{[\alpha]_{bl}} = t_{[\alpha]_{gr}} = t_{[\alpha]_r}.$$

Jedoch ist dieser Temperatureinfluss charakteristisch für jeden einzelnen Typus; die Grösse und das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten $t_{[\alpha]}$ werden durch konstitutive Faktoren bedingt.

V. Grosse Dispersionskoeffizienten, bzw. relative Rotationsdispersionen, gehen meist parallel grossen, und zwar negativen Temperaturkoeffizienten.

VI. Grosse Dispersionskoeffizienten und relative Rotationsdispersionen sind nicht ursächlich mit grossem Drehungsvermögen verknüpft (z. B. Zimtsäure- und β-Naphtoesäureamylester), wohl aber besitzen Körper mit sehr grossem Drehungsvermögen meist auch eine grosse Rotationsdispersion (z. B. α-Monobromkampfer, Santoninderivate).

VII. Substanzen mit grosser Rotationsdispersion weisen meist eine grosse (gewöhnliche) Dispersion für dasselbe Farbenintervall auf.

Wenn wir im speziellen das Verhalten der Lösungen optisch-aktiver Stoffe betrachten, so zeigt sich folgendes:

VIII. Für ein gegebenes Lösungsmittel erweist sich die Rotationsdispersion des zu prüfenden Individuums von der Konzentration unabhängig, d. h. die Dispersionskoeffizienten, die relative und spezifische (molekulare) Rotationsdispersion eines gelösten aktiven Körpers sind bei allen Konzentrationen eines gegebenen Lösungsmittels konstant.

IX. Die verschiedenen Lösungsmittel beeinflussen die Rotationsdispersion des in ihnen gelösten optisch-aktiven Körpers im allgemeinen vollkommen gleichartig, — die Grössenverhältnisse der Rotationsdispersion des letztern sind für alle Lösungsmittel praktisch gleich und mit der am freien (flüssigen) Körper ermittelten Rotationsdispersion identisch. Solche indifferente Lösungsmittel sind z. B. die Alkohole der Fettreihe, Äther, die Ester der Fettsäuren und aromatischen Säuren, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe der Fett- und aromatischen Reihe.

X. Kommen Solvenzien zur Verwendung, die inbetreff ihrer Konstitution und optischen Eigenschaften sehr stark untereinander differieren, so lässt sich in den Lösungen solcher Medien auch eine mehr oder weniger ausgeprägte Verschiedenheit der Rotationsdispersion beobachten; alsdann zeigt sich, dass die Dispersionskoeffizienten und relativen Rotationsdispersionen des gelösten Stoffes umso mehr vom Mittelwerte abweichen, je grösser die Eigendispersion des lösenden Mediums ist.

XI. In besondern Fällen können jedoch die vorstehenden Regelmässigkeiten eine vollständige Störung erleiden; neben dem Einfluss der Natur des Solvens tritt noch der Einfluss der Natur des gelösten aktiven Individuums ins Spiel: hieraus kann für die Rotationsdispersion eine ganz andere Grössenordnung resultieren, und ein im freien und gelösten Zustand normal dispergierender Körper (z. B. *l*-Äpfelsäuredimethylester) kann sogar anomale Rotationsdispersion erwerben. Im Zusammenhange damit treten Änderungen in der Grösse und im Vorzeichen der spezifischen Drehung auf. Solche Abweichungen finden am häufigsten in den Lösungsmitteln Chloroform, Zimtaldehyd, Chinolin u. a. statt, sie deuten auf allmählich verlaufende chemische Reaktionen in der Lösung hin, d. h. auf die Bildung mehrerer aktiver Stoffe mit verschiedenem Drehungs- und Dispersionsvermögen.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, August 1905.

Die Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines eventuellen Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung.

Von

J. J. van Laar.

(Mit 5 Figuren im Text.)

1. Vor einiger Zeit[1]) habe ich eine strenge Ableitung für die Gleichung der „idealen" Schmelz- oder Lösungskurve gegeben, welche für alle Fälle gilt, in denen das Lösungsmittel vollkommen indifferent ist. Dieselbe hat die Gestalt:

$$T = \frac{T_1}{1 - \frac{RT_1}{q_1} \log x}, \tag{1}$$

worin x die Löslichkeit des festen Köpers bei der Temperatur T bedeutet, während T_1 und q_1 dessen Schmelzpunkt und Schmelzwärme sind. Ich habe aus derselben mehrere Konsequenzen für die möglichen Gestalten dieser idealen Kurven gezogen, welche von Bakhuis Roozeboom im zweiten Hefte seiner „Heterogenen Gleichgewichte" ausgiebig benutzt worden sind.

Derselbe Autor hat in jüngster Zeit[2]), gemeinschaftlich mit Aten, auf graphischem Wege durch Betrachtung ternärer Systeme die Änderungen auseinandergesetzt, welche in den idealen Lösungskurven auftreten können, wenn entweder Verbindung mit dem Lösungsmittel oder isomere Umwandlungen der gelösten Substanz auftreten.

Es zeigte sich dabei, dass, speziell für Schlüsse bezüglich der Möglichkeit eines Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung, genauere Kenntnis über die Lage der eutektischen Kurve dieser beiden nötig war.

---

[1]) Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Jan. 1903, 480.

[2]) Diese Zeitschr. 53, 449 (1905).

Daher wurde ich zu einer Untersuchung darüber veranlasst, deren Resultat in der zitierten Abhandlung bereits benutzt ist. Ich werde jetzt zuerst die Ableitung der Gleichung für eine ideale eutektische Kurve mitteilen, und mit Hilfe derselben noch einige Berechnungen über die Lage eines eventuellen Umwandlungspunktes machen, welche die in der Arbeit von Roozeboom und Aten gezogenen Schlüsse bekräftigen oder ausdehnen.

2. Ich verweise zuerst nach Seite 486 der zitierten Abhandlung, wo DG die eutektische Kurve der beiden Isomeren ist, d. h. die Reihe der Lösungen angibt, welche neben den beiden festen Körpern bestehen können bei Temperaturen, welche von D, dem eutektischem Punkte

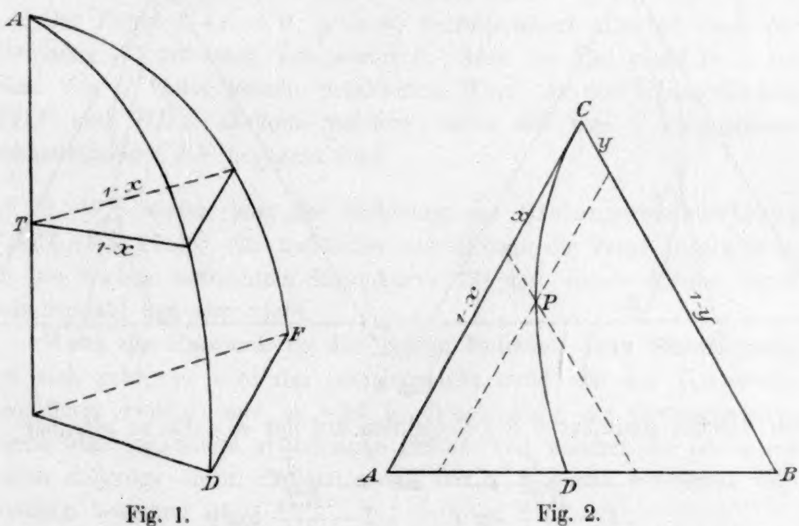


Fig. 1. Fig. 2.

derselben, durch Hinzufügung von Lösungsmittel C stetig absteigen. Diese Kurve ist nun offenbar die Schnittkurve der beiden Schmelzflächen ADF und BDE.

Wenn wir nun wieder den ganz idealen Fall voraussetzen, wobei weder die Isomeren A und B, noch das Lösungsmittel einander beeinflussen, so werden z. B. die Schmelzkurven AD und AF für festes A mit zugesetztem B oder C durch die Gleichung (1) dargestellt werden, und die Schmelzfläche ADF wird eine Zylinderfläche sein, die symbolisch durch dieselbe Gleichung dargestellt wird.

Dasselbe gilt für die Kurven BD und BE, und die Schmelzfläche BDE. Wird der Gehalt an B in der Lösung durch y dargestellt, so hat man für diese Kurven und Fläche:

$$T = \frac{T_2}{1 - \frac{R T_2}{q_2} \log y}, \tag{2}$$

worin T_2 und q_2 Schmelzpunkt und Schmelzwärme für festes B sind.

Für die eutektische Kurve DD_2G als Schnittkurve der beiden Flächen findet man nun sogleich:

$$T = \frac{T_1}{1 - \frac{R T_1}{q_1} \log x} = \frac{T_2}{1 - \frac{R T_2}{q_2} \log y}, \tag{3}$$

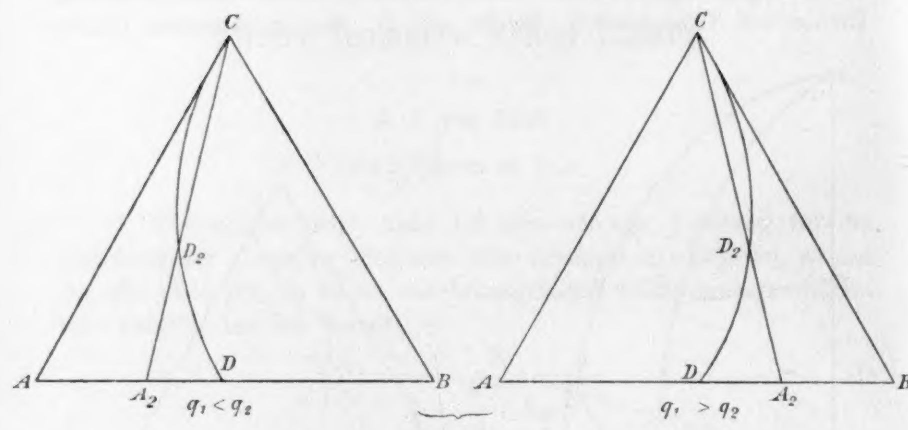


Fig. 3.

von welcher Raumkurve die Projektion auf der x, y-Ebene offenbar

$$\frac{T_1}{1 - \frac{R T_1}{q_1} \log x} = \frac{T_2}{1 - \frac{R T_2}{q_2} \log y}$$

ist. Wir können dafür schreiben:

$$T_1 - \frac{R T_1 T_2}{q_2} \log y = T_2 - \frac{R T_1 T_2}{q_1} \log x,$$

oder auch: $$R T_1 T_2 \left(\log y^{1/q_2} - \log x^{1/q_1}\right) = T_1 - T_2,$$

oder:

$$\frac{y^{1/q_2}}{x^{1/q_1}} = e^{\frac{T_1 - T_2}{R T_1 T_2}},$$

d. h.: $$\underline{y = C x^{q_2/q_1}}, \tag{4}$$

wenn wir zur Abkürzung C für $e^{\frac{q_2(T_1 - T_2)}{R T_1 T_2}}$ schreiben.

Es ist das die Gleichung einer sogenannten „parabolischen" Kurve. Für $q_1 = q_2$ geht dieselbe in eine Gerade über.

Da aus (4) hervorgeht:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{q_2}{q_1} C x^{\frac{q_2}{q_1} - 1},$$

so ersehen wir sogleich, dass bei $\underline{q_1 < q_2}$ $x^{\frac{q_2}{q_1} - 1}$ sich dem Werte 0 nähert, wenn $x = 0$ wird, und dass bei $\underline{q_1 > q_2}$ diese exponentielle Grösse bei $x = 0$ sich dagegen dem Werte ∞ nähert. Das heisst: im ersten Fall berührt die Kurve CD die Gerade AC im Punkt C; im zweiten Fall dagegen die Gerade BC (Fig. 2).

Der Punkt C ($x = 0$, $y = 0$) korrespondiert offenbar nach der Gleichung (3) mit einer Temperatur 0. Aber der Teil von CD in der Nähe von C bietet keinen praktischen Wert, da die Schmelzflächen ADF und BDE alsdann meistens zuvor der von C ausgehenden Schmelzfläche CEF begegnet sind.

3. Wir wollen jetzt die Gleichung der Gleichgewichtsfläche $TSZL$ (Fig. 27 loc. cit.) aufstellen und alsdann die Frage beantworten, ob die soeben betrachtete Raumkurve (3) mit dieser Fläche einen Schnittpunkt hat oder nicht.

Wenn die Umwandlung der beiden Isomeren ohne Wärmetönung vor sich geht, so wird das Gleichgewicht nicht von der Temperatur beeinflusst werden, und es wird in diesem Falle die Gleichgewichtsfläche eine senkrechte zylindrische Fläche, von welcher die Gleichung durch diejenige ihrer Projektion auf der x, y-Ebene wiederum vollkommen bestimmt ist.

Diese Projektion CA_2 (Fig. 3) wird überdies eine Gerade sein, wenn das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren von der Menge der gelösten Substanz — und auch das wird hier vorausgesetzt — unabhängig ist.

Aus zwei Paaren von Dreiecken (Fig. 4) geht nun sofort hervor:

$$\frac{y}{x} = \frac{z}{1 - z} = k, \tag{5}$$

wenn das konstante Verhältnis zwischen den isomeren Formen B und A. nämlich $z:(1 - z)$, durch k bezeichnet wird.

Für den Schnittpunkt D_2 der Geraden CA_2 und der Kurve CD (Fig. 3) finden wir jetzt durch Kombination von (4) und (5):

$$C x_0^{q_2/q_1} = x_0 k,$$

was zu:

$$x_0^{\frac{q_2-q_1}{q_1}} = \frac{k}{C} \tag{6}$$

führt. Der zugehörige Wert von y_0 ist dann durch (5) gegeben.

Was den Wert von T_0 im Punkt D_2 betrifft, so finden wir aus (3), da aus (6) hervorgeht:

$$\log x_0 = \frac{q_1}{q_2 - q_1}(\log k - \log C),$$

oder:

$$\log x_0 = \frac{q_1}{q_2 - q_1}\left(\log k - \frac{q_2(T_1 - T_2)}{R T_1 T_2}\right),$$

für den gesuchten Wert von T:

$$T_0 = \frac{T_1}{1 - \frac{R T_1}{q_2 - q_1}\left(\log k - \frac{q_2(T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}\right)},$$

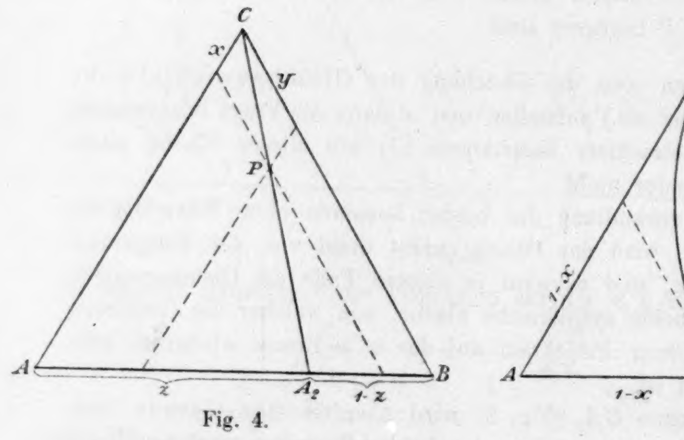


Fig. 4.

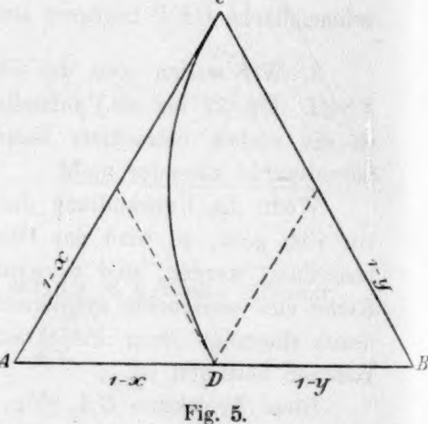


Fig. 5.

was nach einigen leichten Umformungen zu:

$$T_0 = \frac{q_2 - q_1}{\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} - R \log k} \tag{7}$$

führt, den nämlichen Ausdruck, welcher auch von Bakhuis Roozeboom in etwas anderer Weise gefunden wurde (loc. cit. Seite 495).

4. Die Frage nach der Existenz dieses Schnittpunktes D_2 wird nun leicht beantwortet durch die einfache Überlegung, dass (siehe Fig. 3) im Falle $q_1 < q_2$ AA_2 oder z kleiner als AD, und im Falle $q_1 > q_2$ z grösser als AD sein muss.

Bestimmen wir deshalb den Wert von AD. Erstens ist D bestimmt durch Gleichung (4), nämlich:

$$y_d = Cx_d^{q_2/q_1}.$$

Aber zweitens ist im Punkt D offenbar (siehe Fig. 5):

$$y_d = 1 - x_d,$$

da AD auch $= y$ ist, weil $BD = 1 - y$.

Wir bekommen somit:

$$1 - x_d = Cx_d^{q_2/q_1} \tag{8}$$

für die Lage des Punktes D.

Aus $z < AD$ (falls $q_1 < q_2$) geht nun hervor:

$$1 - x_d > z; \qquad x_d < 1 - z.$$

Und da nach (8):

$$\frac{1 - x_d}{x_d^{q_2/q_1}} = C$$

ist, so wird folglich:

$$\frac{z}{(1-z)^{q_2/q_1}} < C$$

sein, da der Zähler des Bruches im ersten Glied kleiner, und der Nenner grösser geworden ist. Da:

$$\log C = \frac{q_2(T_1 - T_2)}{RT_1T_2}$$

ist (siehe § 2), so kann für letztere Ungleichung auch geschrieben werden:

$$(q_1 < q_2) \quad \frac{1}{q_2}\log z - \frac{1}{q_1}\log(1-z) < \frac{1}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{9}$$

Ist $q_1 > q_2$, so muss $z > AD$ sein, und es wird der Sinn der obigen Ungleichung umgekehrt.

Ist z. B. $T_1 = 500$, $T_2 = 300$, $q_1 = 125$ g-Kal., $q_2 = 200$ g-Kal., so soll:

$$(q_1 < q_2) \; \frac{1}{200}\log z - \frac{1}{125}\log(1-z) < \frac{1}{2}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{500}\right),$$

oder: $$\log z - 1{\cdot}6 \log(1-z) < 0{\cdot}1333$$

sein, d. h.: $$z < 0{\cdot}445.$$

Ist somit im betrachteten Fall $z = {}^1/_2$, so gibt es keinen Schnittpunkt D_2 zwischen C und D, und da B die stabile Form ist [denn A_2 liegt alsdann (siehe Fig. 27 und 28 loc. cit.) links von D], so wird bei Temperaturerniedrigung nur die Isomere B sich ausscheiden, bis der

eutektische Punkt E_2 erreicht wird, wo auch das Lösungsmittel sich im festen Zustande auszuscheiden anfängt; usw. usw.

Wir brauchen kaum darauf aufmerksam zu machen, dass, wenn $q_1 = q_2$ ist, wobei die Schnittkurve CD ebenfalls eine Gerade wird, es natürlich ausser C keinen Schnittpunkt D_2 geben wird. Das ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass, wenn es einen Schnittpunkt D_2 gäbe, sich die Isomere A bei D_2 (wenn dieselbe nämlich bei A_2 die beständigere Form ist) ganz in B umwandeln müsste; diese Umwandlung muss dann aber auch bei T_0 zwischen dem reinen festen A und B stattfinden, und da bei höherer Temperatur A die beständige Form ist, so wird die Umwandlung von B in A mit Wärmeabsorption stattfinden. Da nun in der Lösung bei der Umwandlung keine Wärmetönung vorausgesetzt wurde, so muss notwendig $q_2 - q_1 > 0$ sein; und das wäre im Widerspruch mit unserer Annahme $q_2 - q_1 = 0$.

Zum Schluss möchten wir noch bemerken, dass, wenn $z < 1/_2$ ist, und $T_1 > T_2$, es bei $q_1 > q_2$ niemals einen Schnittpunkt geben wird. Denn das erste Glied von (9) ist dann stets negativ, während das zweite Glied positiv ist. Und da bei $q_1 > q_2$ das Ungleichheitszeichen $>$ ist, so kann eine negative Grösse unmöglich grösser sein als eine positive.

Hilversum, November 1905.

Die Alkalichromate[1].

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 4 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Das Ziel dieser Arbeit war, das Verhalten der Chromate und ihre gegenseitige Umwandlung näher zu untersuchen. Ich wählte dazu die Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumchromate, da diese nicht allein Mono- und Bichromate, sondern auch noch höhere Chromate bilden. In einer folgenden Abhandlung werde ich die Rubidiumchromate, die ich mit Herrn H. Filippo untersuche, behandeln.

2. Analyse der Lösungen.

Nehmen wir beispielsweise eine Lösung des Natriumchromats entweder in wässeriger Lösung von Natriumhydroxyd oder in einer von Chromsäureanhydrid. Eine solche Lösung kann man sich aus drei Bestandteilen, nämlich: Wasser, Chromsäureanhydrid und Natriumoxyd zusammengesetzt denken. Es müssen dann zwei Bestandteile, in unserm Fall die beiden letzten bestimmt werden.

Den Chromsäuregehalt stellte ich nach der bekannten massanalytischen Methode fest. Es wurde erst Jodkalium und danach verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt; das ausgeschiedene Jod wurde dann mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

In einigen Fällen habe ich das Chromsäureanhydrid reduziert, gefällt und als Cr_2O_3 gewogen.

Die Menge des Natriumoxyds wurde in verschiedener Weise bestimmt.

1. Eine abgewogene Menge der Lösung wurde auf dem Wasserbade in einem geräumigen Platintiegel zweimal mit überschüssiger schwefliger Säure eingedampft und danach bis zum konstanten Gleichgewicht geglüht. Der Rückstand besteht dann aus Cr_2O_3 und Na_2SO_4. Da der

---

[1] Ein kurzer Auszug ist schon im „Chemisch Weekblad" 1, 395. 837; 2, 211 und 633 publiziert worden.

Cr_2O_3-Gehalt schon bestimmt war, so war die Menge des Cr_2O_3, und damit auch die des Na_2SO_4 bekannt.

In einigen Fällen habe ich die beiden Bestandteile in dem Glührückstand voneinander getrennt und Cr_2O_3 und Na_2SO_4 direkt bestimmt. Man kann nämlich das Natriumsulfat im warmen Wasser lösen und das Cr_2O_3 abfiltrieren.

Hierbei muss jedoch bemerkt werden, dass das Chromioxyd öfter so fein verteilt ist, dass die Lösung trübe durch das Filter geht. Um dieser Schwierigkeit vorzubeugen, kann man eine kleine bekannte Menge einer Lösung von Chromisulfat hinzufügen und dieses mit Ammoniak fällen; die feinen Teilchen der Suspension werden dann durch das kolloidale Chromoxyd mit niedergerissen, so dass man ein klares Filtrat erhält.

2. Da das Monochromat sich gegen Phenolphtaleïn neutral verhält, so ergibt sich hieraus noch eine andere Bestimmungsmethode; diese massanalytische Methode habe ich, da sie schnell zum Ziele führt, auch in den meisten Fällen verwendet. Man muss dabei zwei Fälle unterscheiden, je nachdem die Lösung in Vergleichung mit dem Monochromat einen Überschuss an Natriumoxyd oder an Chromsäure aufweist.

a. Die Lösung enthält einen Überschuss an Chromsäureanhydrid.

Man setzt allmählich unter kräftigem Schütteln eine titrierte Lösung von Baryumhydroxyd in geringem Überschuss hinzu und lässt einige Zeit stehen. Danach bestimmt man mit Phenolphtaleïn als Indikator den Überschuss an Baryumhydroxyd durch Titration mit Schwefelsäure.

Der Titer der Barytlösung wurde in ähnlicher Weise mit einer abgewogenen Menge des Kaliumbichromats festgestellt. Aus dieser Titration ergibt sich dann die Menge der freien Chromsäure, und da die gesamte Menge der Chromsäure nach einer der eben besprochenen Methoden bestimmt war, so ist also auch die an Natriumoxyd gebundene Menge des Chromsäureanhydrids bekannt, so dass die Menge des Natriumoxyds zu berechnen ist.

b. Die Lösung enthält einen Überschuss an Natriumhydroxyd.

Man titriert mit Phenolphtaleïn als Indikator das überschüssige Natriumoxyd mit Schwefelsäure. Da man das Chromsäureanhydrid bestimmt hat, so kennt man auch die hieran gebundene Menge des Natriumoxyds, und da die Menge des freien Natriumoxyds durch die Titration mit Schwefelsäure bekannt ist, so lässt sich auch die gesamte Menge finden.

Bei den Lösungen, die Ammoniak enthalten, bin ich anders vor-

gegangen. Um die Ammoniakmenge zu bestimmen, habe ich einen Teil der Lösung mit Kalilauge übersättigt, die Lösung destilliert und das entweichende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

Die Chromsäure bestimmte ich nach der eben besprochenen Methode; in einigen Fällen habe ich jedoch in folgender Weise gearbeitet. Eine abgewogene Menge der Lösung wurde auf einem Wasserbade in einem geräumigen Platintiegel mit überschüssiger Schwefeligsäure eingedampft; zur Vertreibung der Ammoniumsalze wurde geglüht und der Rückstand (Cr_2O_3) gewogen.

3. Analyse der festen Körper.

Wenn man die festen Salze vollständig von der Mutterlauge befreien kann, dann ist es nicht schwierig, ihre Zusammensetzung mit Hilfe der vorigen Methoden zu ermitteln. Im allgemeinen jedoch ist es schwer, die Salze ganz von der Mutterlauge zu befreien und rein zu erhalten. Ich habe darum die Methode angewandt, welche feste Körper zu analysieren erlaubt, ohne diese von ihrer Mutterlauge trennen zu müssen. Ich habe diese Methode schon früher kurz beschrieben[1], sie ist danach in unserm Laboratorium bei vielen Untersuchungen verwendet worden.

Wir nehmen an, dass die Lösung, in welcher der feste Stoff sich befindet, eine ternäre ist. Man analysiere dann erst einen Teil der Lösung; darauf entferne man die Mutterlauge soviel wie möglich. Den festen Stoff mit der anhaftenden Mutterlauge, den ich den Rest nennen werde, unterzieht man dann auch der Analyse.

Man kann nun Lösung und Rest wie üblich in einem Dreieckdiagramm durch Punkte darstellen. Zieht man nun eine Gerade durch diese zwei Punkte, dann ist es klar, dass der feste Stoff durch einen Punkt auf dieser Geraden dargestellt werden muss, und zwar auf der Fortsetzung über den Punkt hinaus, der den Rest darstellt.

Sei in Fig. 1 p die Lösung und q der Rest, so muss die feste Phase durch einen Punkt dieser Geraden zwischen q und dem Schnittpunkt mit der Seite $W.Li_2O$ des Dreiecks dargestellt werden.

Hat man noch eine andere Flüssigkeit mit dem unbekannten Stoff, so kann man wieder Lösung und Rest analysieren und auch eine zweite Gerade, z. B. rs (Fig. 1) ziehen. Der Schnittpunkt dieser zwei Geraden stellt dann die Zusammensetzung des unbekannten festen Stoffes dar.

Es ist jedoch nicht immer notwendig, zwei solcher Linien, die

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 75 (1893).

man Konjugationslinien nennen könnte, zu bestimmen; in einigen Fällen genügt öfter eine einzige Konjugationslinie. Wenn es z. B. schon bekannt ist, dass der feste Stoff ein Hydrat des Lithiumoxyds ist, dann muss man nur noch den Wassergehalt bestimmen. Kennt man dann eine Konjugationslinie, z. B. pq, so stellt der Schnittpunkt dieser Linie mit der Seite $W.Li_2O$ das Hydrat dar.

Ich hatte, wie wir später noch besprechen werden, eine wässerige Lösung von $LiOH$ und CrO_3; diese war im Gleichgewicht mit einem festen Stoff. Die Analyse der Lösung ergab: 33·618 % CrO_3 und 12·886% Li_2O. Für den Rest fand ich die Zusammensetzung: 24·365 % CrO_3 und 19·398% Li_2O. Wenn man diese beiden durch Punkte darstellt und die Konjugationslinie zieht, dann schneidet diese die Seite $W.Li_2O$ in einem Punkt, der dem Hydrat $LiOH.H_2O$ entspricht. Der feste Stoff war also $LiOH.H_2O$. Die Zusammensetzung dieses Hydrats habe ich auf ähnliche Weise noch verschiedene Male bestimmt (siehe Tabelle 1).

Wenn es z. B. feststeht, dass der feste Körper nur K_2O und CrO_3 enthält, dann genügt auch eine Konjugationslinie, um die Zusammensetzung des festen Stoffes zu ermitteln.

So fand ich z. B. (Tabelle 2 Nr. 8) für die Zusammensetzung der Lösung 5·598% CrO_3 und 20·584% K_2O; für diejenige des Restes: 37·131 % CrO_3 und 39·922 % K_2O. Die Konjugationslinie schneidet die Seite $K_2O.CrO_3$ des Dreiecks (Fig. 2) in einem Punkt Z, der das Kaliummonochromat darstellt. Auf ähnliche Weise habe ich auch (Tabelle 2) die Bi-, Tri- und Tetrachromate des Kaliums analysiert. Noch weitere Fälle gibt es, bei denen nur eine Konjugationslinie genügt. Wenn man z. B. das Hydratwasser des $Li_2CrO_4.nH_2O$ sucht, so muss der feste Stoff durch einen Punkt der Linie WZ_1 dargestellt werden; hat man nun noch eine Konjugationsgerade, so lässt sich sofort der Schnittpunkt und somit der Wassergehalt ermitteln.

Wie aus den folgenden Tabellen 1, 2, 4 und 6 zu ersehen ist, habe ich, um die Zusammensetzung der ausgeschiedenen festen Körper zu finden, in vielen Fällen auch noch ausser den Lösungen die Reste analysiert.

Aus den vorangegangenen Darlegungen ergibt sich, dass man mit Hilfe zweier Konjugationsgeraden die Zusammensetzung der festen Körper ermitteln kann; bisweilen ist jedoch, wenn schon etwas von der Zusammensetzung bekannt ist, eine genügend.

Man kann auch noch etwas anders verfahren. Die drei Stoffe

werden z. B. in abgewogenen Mengen zueinander gebracht; Punkt k in Fig. 1 stelle diesen Komplex dar. Nachdem die Reaktion zwischen den Körpern beendet ist, analysiere man einen Teil der Lösung. Wenn diese in Fig. 1 durch p dargestellt wird, so ist pk eine Konjugationsgerade; der feste Stoff wird nämlich durch einen Punkt der Fortsetzung der Linie pk dargestellt.

Wenn man nun auch noch den Rest analysiert und diesen durch einen Punkt q darstellt, so müssen die drei Punkte p, k und q auf einer Geraden liegen. Man sieht leicht, dass man auf diese Weise die Genauigkeit der Analyse prüfen kann. Wenn man durch zwei Punkte, deren Lage nicht ganz genau ist, eine Gerade zieht, dann wird ihre Richtung natürlich auch nicht ganz genau sein. Je kleiner der Abstand zwischen den beiden Punkten ist, um so grösser ist der Fehler, den man begehen kann. Man muss also den Abstand der beiden Punkte so gross wie möglich nehmen. Die Lage eines Punktes, nämlich desjenigen, der die Lösung darstellt, ist unabänderlich bestimmt; die Lage des Restes kann man jedoch ändern. Man sieht leicht ein, dass man beide Punkte soweit wie möglich voneinander entfernt, wenn man die Mutterlauge, soweit angängig, entfernt.

Es ist nun noch ein wichtiger Punkt zu erwähnen. Man muss nämlich im allgemeinen den Schnittpunkt zweier Linien bestimmen. Da jede Gerade ein wenig ungenau ist, so wird das gleiche für den Schnittpunkt gelten. Es ist jedoch leicht einzusehen, dass die Ungenauigkeit um so grösser wird, je spitzer der Winkel ist, den die beiden Linien miteinander bilden.

Man kann die eben graphisch behandelte Frage auch noch rein analytisch betrachten. Ich will dies für einen besondern Fall etwas genauer untersuchen. Nehmen wir dazu das aus Wasser, Ammoniak und Chromsäureanhydrid bestehende System. Die festen Stoffe, die sich ausscheiden können, sind: $(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ und $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$. In allen diesen ist das Verhältnis $NH_3 : H_2O = 1{\cdot}8941$, wenn man die Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten ausdrückt. Wir setzen weiter $1{\cdot}8941 = r$.

Vorausgesetzt, dass die Lösung:

$$c\ \%\ CrO_3, \quad n\ \%\ NH_3 \quad \text{und} \quad w\ \%\ \text{Wasser}$$

und der Rest:

$$c_1\ \%\ CrO_3, \quad n_1\ \%\ NH_3 \quad \text{und} \quad w_1\ \%\ \text{Wasser}$$

enthält, ist die Zusammensetzung des unbekannten Stoffes:

$$x\ \%\ CrO_3, \quad y\ \%\ NH_3 \quad \text{und} \quad (100 - x - y)\ \%\ \text{Wasser.}$$

Da der Rest aus Lösung und unbekanntem Stoff zusammengesetzt werden kann, so nehmen wir an, dass die Menge eins des Restes aus p-Mengen der Lösung und q-Mengen des festen Stoffes hergestellt werden kann. Man findet hieraus die drei Gleichungen:

$$pc + qx = c_1 \qquad pn + qy = n_1$$
$$pw + q(100 - x - y) = w_1.$$

Bedenkt man, dass:

$$c + n + w = 100 \quad \text{und} \quad c_1 + n_1 + w_1 = 100$$

ist, so erhält man durch Addition der vorigen drei Gleichungen:

$$p + q = 1.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung enthält man leicht aus den vorigen:

$$\frac{x - c}{y - n} = \frac{c_1 - c}{n_1 - n}. \tag{1}$$

Man hat jetzt eine Gleichung zwischen x und y. Mit noch einer zweiten Gleichung kann man nach x und y auflösen und die Zusammensetzung des unbekannten Stoffes finden. Man sieht leicht, dass man eine zweite, der vorigen ganz ähnliche Gleichung erhalten kann, wenn man mit einer andern Lösung und so mit einem andern Rest rechnet.

In unsern Fall kann man die zweite Gleichung leicht auf andere Weise finden. Wir wissen nämlich, dass das Verhältnis $NH_3 : H_2O = r$ (nämlich 1·8941) ist. Man hat also als zweite Gleichung:

$$\frac{y}{100 - x - y} = r. \tag{2}$$

Löst man (1) und (2) nach x und y auf, so ergibt sich für x:

$$x = \frac{r(c_1 w - c w_1) + (n_1 c - n c_1)}{k(w - w_1) + (n_1 - n)}, \tag{3}$$

so dass der Gehalt an CrO_3 bestimmt ist. Ich habe, abgesehen von der graphischen Methode, diese Gleichung in einigen Fällen verwendet, um zu entscheiden, ob der feste Stoff ein Mono-, Bi-, Tri- oder Tetrachromat war. Diese Chromate enthalten in dieser Reihenfolge:

65·75, 79·34, 85·20 und 88·47 % CrO_3.

In Tabelle 4 sind die Analysen einiger Lösungen und Reste angegeben. Mit Hilfe der Formel (3) findet man aus Nr. 2 und 7 65·88 und 65 62 % CrO_3. Der feste Stoff war also das Monochromat.

Mit Hilfe der Bestimmungen 10, 11 und 15 findet man 79·33, 79·22 und 79·37 % CrO_3, so dass als Bodenkörper das Bichromat vorhanden war. Die Analysen 17, 18 und 19 geben: 85·59, 85·74 und 85·82 % CrO_3. Der ausgeschiedene feste Stoff war also Ammoniumtrichromat. Berechnet man die Analysen Nr. 23, 24 und 27, so er-

hält man 88·25, 88·31 uud 88·30% CrO_3, so dass der feste Stoff das Tetrachromat war.

Noch ein einziges Beispiel will ich etwas näher betrachten, nämlich eins in dem System: Wasser, Kaliumoxyd und Chromsäureanhydrid. Setzt man die Zusammensetzung der Lösung:

c % CrO_3, k % K_2O und w % Wasser,

diejenige des Restes:

c_1 % CrO_3, k_1 % K_2O und w_1 % Wasser

und die des gebildeten Salzes:

x % CrO_3, y % K_2O und $(1-x-y)$ % Wasser,

so findet man wieder die Formel (1). Wenn man jedoch weiss, dass die Chromate anhydrisch sind, dann hat man noch $x+y=1$. Mit Hilfe dieser Gleichung und der Gleichung (1) ergibt sich dann:

$$x = \frac{c_1 w - c w_1}{w - w_1}. \qquad (4)$$

Wenn man diese Gleichung auf die Lösungen und ihre entsprechenden Reste anwendet, so findet man die in der letzten Spalte angegebenen festen Körper.

Hat man eine Lösung und ihren Rest analysiert, so ergibt sich Gleichung (1). Aus einer andern Lösung und dem entsprechenden Rest erhält man eine zweite analoge Gleichung. Löst man nach x und y auf, so ist die Zusammensetzung des festen Stoffes bekannt. Es fragt sich, wie beeinflusst ein Analysenfehler die berechnete Zusammensetzung des unbekannten Stoffes? Man kann diesen Einfluss leicht auffinden und diskutieren, wenn man die Gleichungen differentiiert und dx und dy berechnet. Ich überlasse diese Entwicklungen jedoch dem Leser.

Wir haben bisher nur den Fall in Betracht gezogen, dass der feste Stoff ein einheitlicher Körper ist; er kann jedoch auch aus einem Gemenge zweier Körper bestehen. Dass in diesem Fall die eben besprochene Methode ebenfalls zum Ziele führt, braucht nach den vorangegangenen Darlegungen wohl nicht näher erörtert zu werden.

Auch sieht man leicht ein, dass sich diese Überlegungen ohne weiteres auf Systeme mit mehrern Komponenten übertragen lassen.

4. Die Lithiumchromate

Rammelsberg[1]) und Schulerd[2]) haben das Monochromat, $Li_2CrO_4.2H_2O$, und das Bichromat, $Li_2Cr_2O_7.2H_2O$, schon beschrieben.

[1]) Pogg. Ann. **128**, 323.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **19**, 36.

Im folgenden bespreche ich die Sättigungskurven dieser Salze bei 30°, die Bedingungen, bei denen sie sich ineinander umwandeln können, und ihre Bildung aus den Komponenten Lithiumoxyd, Chromsäureanhydrid und Wasser. Da diese Untersuchung jedoch auf nur einer Temperatur, nämlich 30°, beschränkt ist, so sind die abgeleiteten Folgerungen auch nur für diese Temperatur gültig.

Ausser den beiden schon genannten Salzen $Li_2CrO_4.2H_2O$ und $Li_2Cr_2O_7.2H_2O$ treten noch zwei andere Stoffe als feste Phasen auf, nämlich $LiOH.H_2O$ und CrO_3. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 angegeben und in Fig. 1 dargestellt. Die Bedeutung der ein-

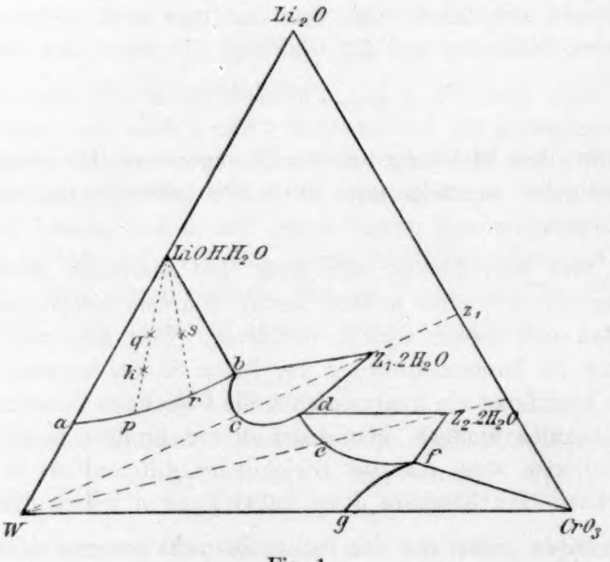


Fig. 1.

zelnen Spalten dieser Tabelle ist folgende. Spalte 1 gibt die Nummer der Bestimmung an; Spalte 2 und 3 die Zusammensetzung der Lösung, nämlich die Gewichtsprozente CrO_3 und Li_2O, so dass hieraus die Gewichtsprozente Wasser bekannt sind; Spalte 4 und 5 geben die Zusammensetzung des Restes oder des Komplexes an, so dass die Konjugationsgerade bestimmt ist, und Spalte 6 endlich gibt die festen Körper an, mit denen die Lösungen gesättigt sind. $Z_1.2H_2O$ bedeutet hier $Li_2CrO_4.2H_2O$ und $Z_2.2H_2O$ $Li_2Cr_2O_7.2H_2O$. Auf Grund dieser Tabelle ist das dreiseitige Diagramm (Fig. 1) dargestellt worden, dass das Verhalten der drei Stoffe bei 30° angibt. Punkt *a* stellt die Löslichkeit des Lithiumhydroxyds in reinem Wasser bei 30° dar. Nach

Pickering[1]) ist die feste Phase $LiOH.H_2O$, was durch meine Versuche bestätigt wird. Kurve *a b* ist die Sättigungslinie dieses Hydrats; sie stellt die mit diesem Hydrate gesättigten ternären Lösungen dar, die ausser Wasser und Lithiumhydroxyd noch Chromsäureanhydrid enthalten.

Tabelle 1.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% CrO_3	% Li_2O	% CrO_3	% Li_2O	
1	0	7·09	—	—	$LiOH.H_2O$
2	6·986	7·744	4·322	18·538	„
3	16·564	8·888	10·089	19·556	„
4	22·508	9·884	14·392	19·39	„
5	25·811	10·611	15·479	21·106	„
6	32·217	12·279	—	—	„
7	33·618	12·886	24·365	19·398	„
8	37·411	14·306	44·555	17·411	$LiOH.H_2O + Z_1.2H_2O$
9	37·588	14·381	36·331	18·552	$LiOH.H_2O + Z_1.2H_2O$
10	37·495	13·311	51·075	16·384	$Z_1.2H_2O$
11	37·812	12·779	—	—	„
12	38·549	11·436	—	—	„
13	38·795	11·377	—	—	„
14	40·280	10·858	—	—	„
15	43·404	11·809	53·793	14·07	$Z_1.2H_2O + Z_2.2H_2O$
16	45·130	9·515	56·085	10·190	$Z_2.2H_2O$
17	45·367	9·356	55·505	9·974	„
18	47·945	7·951	58·029	9·238	„
19	49·597	7·333	—	—	„
20	57·031	6·432	65·560	8·733	„
21	63·290	6·002	68·241	8·920	„
22	67·731	5·713	71·687	8·513	$Z_2.2H_2O + CrO_3$
23	67·814	5·689	80·452	3·780	$Z_2.2H_2O + CrO_3$
24	67·574	5·656	74·058	5·964	$Z_2.2H_2O + CrO_3$
25	67·814	5·701	76·788	6·644	$Z_2.2H_2O + CrO_3$
26	65·200	4·661	—	—	CrO_3
27	63·985	3·508	87·830	1·113	„
28	63·257	2·141	85·914	0·758	„
29	62·28	—	—	—	„

Wenn man mit Hilfe der Tabelle 1 in dem dreiseitigen Diagramm die Lösungen dieser Kurve und ihre entsprechenden Reste einträgt, dann schneiden die Konjugationsgeraden die Seite $W-Li_2O$ in einem, dem Hydrat $LiOH.H_2O$ entsprechenden Punkt. Hieraus folgt, dass der Bodenkörper $LiOH.H_2O$ ist.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, nimmt die Löslichkeit des Lithiumhydroxyds zu, wenn zunehmende Menge Chromsäureanhydrid sich in

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 890 (1893).

der Flüssigkeit befindet. Die Löslichkeit steigt nämlich von 7·09 % Li_2O in reinem Wasser (Punkt *a*) bis 14·3 % in einer Lösung, die 37·5 % CrO_3 enthält (Punkt *b*).

Im Punkte *b* scheidet sich das Monochromat, $Li_2CrO_4.2H_2O$, ab, das in der Figur durch Punkt $Z_1.2H_2O$ dargestellt ist; dieser Punkt stellt also eine mit den Stoffen $LiOH.H_2O$ und $Li_2CrO_4.2H_2O$ gleichzeitig gesättigte Lösung dar. Kurve *bcd* ist die Sättigungslinie des Monochromats $Li_2CrO_4.2H_2O$; Punkt *c* stellt seine Löslichkeit in reinem Wasser dar. Die Lösung enthält bei 30° 49·985 % Li_2CrO_4 (Tabelle 1, Nr. 12); oder 100 Teile Wasser lösen 99·94 Teile Li_2CrO_4.

Punkt *d* stellt eine Lösung dar, die sowohl mit $Li_2CrO_4.2H_2O$ wie mit $Li_2Cr_2O_7.2H_2O$ gesättigt ist, und Kurve *def* ist die Sättigungskurve dieses Salzes; in *e* ist die Löslichkeit des $Li_2Cr_2O_7.2H_2O$ in reinem Wasser angegeben. Diese Lösung enthält 56·6 % $Li_2Cr_2O_7$, oder 100 Teile Wasser lösen 130·4 Teile $Li_2Cr_2O_7$.

In Punkt *f* tritt wieder eine neue feste Phase auf, nämlich CrO_3; dieser Punkt ist also eine mit Dichromat und Chromsäureanhydrid gesättigte Lösung. Kurve *fg* ist die Kurve der mit Chromsäureanhydrid gesättigten Lösungen, welche einerseits in *f* und anderseits in *g* endet; *g* gibt die Löslichkeit des Chromsäureanhydrids in reinem Wasser an.

Wir werden jetzt das dreiseitige Diagramm einer nähern Betrachtung unterziehen. *Wabcdefg* ist das ungesättigte Feld, da jede Flüssigkeit dieses Feldes bei Zusatz von einem der festen Stoffe gesättigt wird. Nehmen wir erst eine mit $LiOH.H_2O$ gesättigte wässerige Lösung, und setzen wir Chromsäureanhydrid hinzu, so durchläuft die Lösung eine Gerade von *a* nach CrO_3. Diese Gerade durchschneidet erst das ungesättigte Feld und danach das Feld *fg* CrO_3. Dies bedeutet, dass eine gesättigte wässerige Lösung von $LiOH.H_2O$ durch Zusatz von Chromsäureanhydrid ungesättigt wird, bis endlich so viel dieses letztern hinzugefügt ist, dass es sich nicht mehr löst. Zusatz von Chromsäureanhydrid hat also keine Ausscheidung von Chromat oder Dichromat zur Folge; wir werden sehen, dass dies bei den entsprechenden Lösungen von KOH und $NaOH$ ganz anders ist.

Wir werden jetzt durch den Eckpunkt CrO_3 und einen Punkt zwischen *a* und $LiOH.H_2O$ auf Seite $W.Li_2O$ des Dreiecks eine Gerade ziehen, welche keine der vier Sättigungskurven schneidet. Diese Gerade schneidet die zweiphasigen Felder *ab* $LiOH.H_2O$, *bcd* $Z_1 2H_2O$ und *def* $Z_2 2H_2O$ und die Dreiphasenfelder $LiOH.H_2O.b.Z_1 2H_2O$, $Z_1 2H_2O.d.Z_2 2H_2O$ und $Z_2 2H_2O.f.CrO_3$. Hieraus lassen sich die Erscheinungen ableiten, die eintreten, wenn man einem Komplex einer gesättigten

wässerigen Lösung von Lithiumhydroxyd und des Hydrats $LiOH.H_2O$ zunehmende Mengen Chromsäureanhydrid zufügt.

Die ersten Mengen des Chromsäureanhydrids haben zunächst Lösung eines Teils des $LiOH.H_2O$ zufolge, bis die Flüssigkeit 14·3 % Li_2O und 37·5 % CrO_3 enthält (Punkt *b*); danach tritt, während die Zusammensetzung der Flüssigkeit dieselbe bleibt, Umwandlung des $LiOH.H_2O$ in $Li_2CrO_4.2H_2O$ ein. Aus der Figur ist leicht ersichtlich, dass diese Umwandlung durch die Gleichung:

$$n\,LiOH.H_2O + m\,CrO_3 = p\,Li_2CrO_4.2H_2O + q\,L_b$$

angegeben werden kann, in der L_b die Flüssigkeit *b* der Figur angibt. Die Koeffizienten *n*, *m*, *p* und *q* sind natürlich leicht zu bestimmen. Das hinzugefügte CrO_3 verwandelt also das vorhandene $LiOH.H_2O$ in $Li_2CrO_4.2H_2O$ und Lösung *b* um. Wenn alles $LiOH.H_2O$ umgewandelt ist, dann hat weiterer CrO_3-Zusatz zur Folge, dass die Flüssigkeit die Kurve *bcd* durchläuft. In *d* angekommen, enthält sie (Tabelle 1, Nr. 15) 43·4 % CrO_3 und 11·8 % Li_2O. Weiterer Zusatz von Chromsäureanhydrid veranlasst dann eine Umwandlung von Monochromat in Dichromat. Die Reaktion ist ganz einfach:

$$Li_2CrO_4.2H_2O + CrO_3 = Li_2Cr_2O_7.2H_2O,$$

was auch aus der Figur erfolgt, da die Punkte $Z_1.2H_2O$, $Z_2.2H_2O$ und CrO_3 auf einer Geraden liegen.

Bei dieser Umwandlung erleidet die Zusammensetzung der Flüssigkeit natürlich keine Änderung, und in diesem besondern Fall auch nicht ihre Menge. Wenn alles Monochromat in Dichromat umgewandelt ist, dann ändert die Flüssigkeit bei weiterm CrO_3-Zusatz ihre Zusammensetzung der Kurve *def* entlang, bis sie durch Punkt *f* dargestellt wird. Danach findet keine Umwandlung mehr statt, und das hinzugefügte Chromsäureanhydrid bleibt ungelöst.

Wir nehmen jetzt eine gesättigte wässerige Lösung von Chromsäureanhydrid (Punkt *g*). Bei Zusatz von Li_2O durchläuft diese Lösung die Gerade $g\,Li_2O$. Die Lösung wird also erst homogen, danach scheidet sich das Dichromat mit $2H_2O$ ab, das weiter wieder in Monochromat mit $2H_2O$ umgewandelt wird. Es ist weiter aus der Figur leicht ersichtlich, was geschehen wird, wenn man eine gesättigte wässerige Lösung von Lithiumhydroxyd mit einer solchen von Chromsäureanhydrid mischt. Diese Mischung wird natürlich durch einen Punkt irgendwo auf der Geraden *ag* dargestellt werden; da diese Gerade jedoch ganz in dem ungesättigten Feld liegt, so wird sich also eine ungesättigte Lösung bilden. Beim Zusammenmischen der gesättigten Lösungen von Lithiumhydroxyd und Chromsäureanhydrid wird sich also kein Salz ausscheiden können.

5. Die Kaliumchromate[1]).

Ganz anders verhalten sich die Chromate des Kaliums, da von denen nicht allein ein Mono- und Dichromat, sondern auch noch ein Tri- und ein Tetrachromat bekannt sind. Ich werde diese Chromate:

$$K_2CrO_4,\ K_2Cr_2O_7,\ K_2Cr_3O_{10} \text{ und } K_2Cr_4O_{13},$$

die alle anhydrisch sind, in Fig. 2 durch die Punkte Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 bezeichnen:

Jaeger und Krüss[2]) haben das Tri- und Tetrachromat dargestellt, indem sie Bichromat mit Salpetersäure behandelten; wir werden im folgenden sehen, dass man sie auch aus Mono-, bzw. Bichromat und Chromsäureanhydrid darstellen kann.

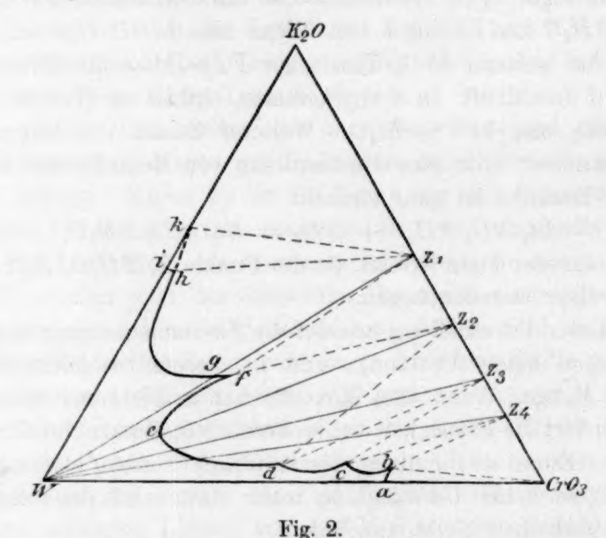


Fig. 2.

In Tabelle 2 sind in Spalte 2 und 3 die Zusammensetzungen der gesättigten Lösungen angegeben; Spalte 3 und 4 geben die Zusammensetzungen der entsprechenden Reste an; Spalte 5 den Bodenkörper, mit dem die entsprechende Flüssigkeit gesättigt ist. Auf Grund der Zusammensetzung von Lösung und Rest kann man wieder die Konjuga-

[1]) Nach einer Mitteilung des Herrn Dr. J. Koppel hat er, in Gemeinschaft mit Herrn R. Blume, das System $K_2O-CrO_3-H_2O$ eingehend untersucht. Die von ihnen bestimmte Sättigungskurve bei 30° stimmt mit der meinigen überein; auch die Sättigungskurven von 0°, 20° und 60°, die Gefrierkurven usw. sind durch sie bestimmt worden. Sie werden über diese Arbeit bald in dieser Zeitschrift berichten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2028 (1889).

tionslinien ziehen und die Zusammensetzung der Bodenkörper ermitteln. Wir wenden uns jetzt zum Diagramm (Fig. 2), dass das Verhalten der drei Stoffe bei 30° schematisch darstellt.

Die gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd in reinem Wasser ist durch *i* angegeben; der Bodenkörper ist $KOH.2H_2O$, in der Figur durch Punkt *K* dargestellt. Aus den Versuchen von Pickering[1]) kann man ableiten, dass diese Lösung $\pm 55\%$ KOH oder $\pm 47\%$ K_2O enthält.

Tabelle 2.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% CrO_3	% K_2O	% CrO_3	% K_2O	
1	0	± 47	—	—	$KOH.2H_2O$
2	0·00	47·16	12·59	47·54	Z_1
3	0·00	46·53	—	—	„
4	0·1775	34·602	10·93	37·47	„
5	1·351	26·602	16·482	32·532	„
6	2·936	22·97	—	—	„
7	4·69	21·465	—	—	„
8	5·598	20·584	37·131	39·922	„
9	9·123	19·771	—	—	„
10	12·247	19·412	—	—	„
11	15·157	19·465	—	—	„
12	15·407	19·225	27·966	29·377	„
13	20·29	19·07	—	—	„
14	20·67	19·17	—	—	$Z_1 + Z_2$
15	19·096	17·30	37·64	22·91	Z_2
16	16·14	14·02	38·34	21·75	„
17	11·35	7·88	—	—	„
18	10·43	4·91	—	—	„
19	17·93	3·412	25·85	7·82	„
20	21·96	3·12	34·5	10·8	„
21	37·14	2·51	42·55	8·09	„
22	43·51	3·01	49·45	9·91	„
23	44·46	3·245	53·94	12·40	$Z_2 + Z_3$
24	46·368	2·823	60·314	12·935	Z_3
25	47·651	2·674	56·82	9·254	„
26	49·357	2·353	63·044	11·684	$Z_3 + Z_4$
27	50·113	2·146	62·41	10·679	$Z_3 + Z_4$
28	53·215	1·360	62·958	8·002	Z_4
29	55·829	0·868	60·30	4·03	„
30	62·55	0·796	67·944	6·731	„
31	62·997	0·621	70·0	4·0	$Z_4 + CrO_3$
32	63·289	0·493	69·7	2·67	$Z_4 + CrO_3$
33	62.28	0	—		CrO_3

Kurve *ih* ist die Sättigungslinie des Hydrats $KOH.2H_2O$, wenn CrO_3 sich in der Lösung befindet. Diese Kurve ist nicht bestimmt

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 890.

worden; sie ist nämlich ganz klein, da Hinzufügen einer ganz kleinen Menge CrO_3 zu der gesättigten Lösung von Kaliumhydroxyd schon Ausscheidung von Monochromat zur Folge hat. Kurve *hgf* ist die Linie der mit K_2CrO_4 gesättigten Lösungen, wenn zunehmende Mengen Chromsäure sich in der Flüssigkeit befinden. Punkt *g* stellt die Löslichkeit des K_2CrO_4 in reinem Wasser dar; die Lösung enthält dann (Tabelle 2, Nr. 13) 20·29 % CrO_3 und 19·07 % K_2O, also 39·36 % K_2CrO_4, oder 100 Teile Wasser lösen 64·91 Teile K_2CrO_4. Kurve *fed* stellt die Sättigungskurve des Dichromats dar; in *e* ist seine Löslichkeit in reinem Wasser angegeben. Diese Lösung enthält (Tabelle 2, Nr. 18) 10·43 % CrO_3 und 4·91 % K_2O, oder 15·34 % $K_2Cr_2O_7$, oder 100 Teile Wasser lösen 18·12 Teile $K_2Cr_2O_7$. Im Gegensatz zu den Lithiumsalzen ist also bei den Kaliumsalzen das Monochromat viel löslicher als das Bichromat.

In Punkt *d* tritt die Sättigungskurve *dc* des Trichromats auf; das Existenzgebiet dieses Salzes ist sehr klein. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, weisen die beiden Endpunkte nur eine Differenz von $\pm$ 5 % CrO_3 auf. Da Kurve *dc* die Linie WZ_3 nicht schneidet, so ist das Trichromat nicht ohne Zersetzung in Wasser löslich; es kann nur dann ohne Zersetzung in Lösungen auftreten, wenn diese mehr CrO_3 enthalten als dem Trichromat entspricht.

Die Linie der mit dem Tetrachromat gesättigten Lösungen wird durch *cb* dargestellt. Da diese Kurve die Linie WZ_4 nicht schneidet, so ist auch das Tetrachromat nicht ohne Zersetzung in Wasser löslich. Aus der Figur ist ersichtlich, dass es nur dann ohne Zersetzung in Lösungen bestehen kann, wenn diese mehr CrO_3 enthalten als dem Tetrachromat entspricht.

Schliesslich hat man noch die Kurve der mit Chromsäureanhydrid gesättigten Lösungen, welche durch *ab* dargestellt werden; Punkt *a* stellt die Löslichkeit des Chromsäureanhydrids in reinem Wasser dar.

Als Bodenkörper fungieren also nacheinander $KOH.2H_2O$, $KOH.2H_2O$ + Monochromat, Monochromat, Mono- + Bichromat, Bichromat, Bi- + Trichromat, Trichromat, Tri- + Tetrachromat, Tetrachromat, Tetrachromat + Chromsäureanhydrid und endlich Chromsäureanhydrid.

Wir haben eben gesehen, dass keine Ausscheidung von Lithiumchromat oder -bichromat eintreten wird, wenn man gesättigte wässerige Lösungen von Lithiumhydroxyd und Chromsäureanhydrid miteinander mischt. Hier ist das Verhalten jedoch ganz anders, da die Gerade *ia* die Existenzgebiete der vier Chromate durchschneidet. Es ist nur von den Verhältnissen der zueinander gegossenen Mengen abhängig, welches der vier Chromate sich ausscheiden wird. Da diese Gerade *ia* auch

die Existenzgebiete von $Z_1 + Z_2$, $Z_2 + Z_3$ und $Z_3 + Z_4$ schneidet, so kann natürlich auch Ausscheidung dieser Gemische stattfinden.

Aus der Lage von hgf, welche zum Teil ganz in der Nähe von $W—K_2O$, und von bc, welche in der Nähe von $W—CrO_3$ liegt, folgt, dass Zusatz einer ganz kleinen Menge der einen gesättigten Lösung zu der andern, sofort eine Ausscheidung von Mono- oder Tetrachromat zur Folge haben wird.

Es ist aus dem Diagramm leicht ersichtlich, dass man die verschiedenen Chromate ineinander umwandeln kann; man kann ja das Monochromat durch Chromsäureanhydrid oder seine gesättigte wässerige Lösung in Bi-, Tri- oder Tetrachromat, und umgekehrt, das Tetrachromat durch $KOH.2H_2O$ oder seine gesättigte wässerige Lösung in Tri-, Bi- oder Monochromat überführen, so dass alle Salze aus ihren Komponenten zusammengestellt werden können. Wir haben schon gesehen, dass nur das Mono- und Bichromat ohne Zersetzung in Wasser löslich ist; wir müssen jetzt noch das Verhalten der beiden andern Salze gegen Wasser betrachten. Wir nehmen erst das Trichromat; wenn man zu dem Trichromat allmählich Wasser zufügt, dann durchläuft der darstellende Punkt die Gerade Z_3W in der Richtung nach W. Der Punkt kommt zuerst in das Dreieck Z_2Z_3d, so dass neben dem Trichromat das Bichromat und Lösung d auftreten. Man kann diese Umwandlung durch die Gleichung:

$$n\,K_2Cr_3O_{10} + m\,H_2O = p\,K_2Cr_2O_7 + q\,L_d,$$

in der n, m, p und q zu bestimmen sind, beschreiben.

Bei dieser Umwandlung verschwindet also das Trichromat, so dass endlich nur Bichromat und Lösung d übrig bleiben. Es ist dieses natürlich der Fall, wenn man so viel Wasser hinzugefügt hat, dass das Gemisch durch den Schnittpunkt der Linien WZ_3 und dZ_2 dargestellt wird. Weiterer Wasserzusatz hat dann zur Folge, dass das Bichromat sich allmählich löst, wobei die Flüssigkeit ihre Zusammensetzung der Kurve def entlang ändert, von d aus bis zu dem Schnittpunkt dieser Kurve mit der Linie WZ_3. Weiterer Wasserzusatz lässt die Flüssigkeit dann ungesättigt werden.

Das Verhalten des Tetrachromats ist aus dem Diagramm auch leicht ersichtlich; man sieht, dass es erst in das Trichromat umgewandelt wird. Man kann diese Reaktion etwa durch die Gleichung:

$$n\,K_2Cr_4O_{13} + m\,H_2O = p\,K_2Cr_3O_7 + q\,L_c$$

darstellen. Man findet, dass bei Wasserzusatz nacheinander auftreten: $K_2Cr_4O_{13} + K_2Cr_3O_{10} + L_c$; $K_2Cr_3O_{10}$ + eine Lösung der Kurve bc, $K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_2O_7 + L_d$, $K_2Cr_2O_7$ + eine Lösung der Kurve de.

Wenn die Lösung durch den Schnittpunkt der Kurve *fed* mit Linie WZ_4 dargestellt wird, dann veranlasst weiterer Wasserzusatz, dass die Lösung ungesättigt wird.

Ich will noch einen einzigen Punkt von Bedeutung erwähnen, nämlich das Verhalten einer Lösung beim Eindampfen. Wir setzen natürlich, um mit der Figur in Übereinstimmung zu bleiben, voraus, dass das Abdampfen bei 30° stattfindet. Wir setzen ferner voraus, dass Mono- oder Bichromat mit so viel Chromsäureanhydrid zusammengebracht wird, dass auf ein Molekül K_2O vier Moleküle CrO_3 anwesend sind. Wir lösen diese Menge in Wasser und dampfen dann die Lösung ein. Da diese Lösung durch einen Punkt der Linie WZ_4 dargestellt wird, so wird das Gemisch beim Eindampfen die Gerade WZ_4 in der Richtung nach Z_4 durchlaufen. Es folgt nun leicht hieraus, dass sich erst Bichromat abscheidet, wobei die Lösung natürlich ihre Zusammensetzung ändert; danach tritt, während die Flüssigkeit die Zusammensetzung *d* hat, eine allmähliche Umwandlung von Bi- in Trichromat ein. Wenn alles Bichromat verschwunden ist, so dass der Bodenkörper nur aus Trichromat besteht, dann ändert die Flüssigkeit wieder ihre Zusammensetzung, nämlich der Kurve *de* entlang von *d* nach *c*, so dass die rückständige Flüssigkeit sich fortwährend an Chromsäureanhydrid anreichert. Dies letzteres hat jedoch eine Grenze, und diese ist erreicht, wenn die Flüssigkeit durch Punkt *c* dargestellt wird. Es tritt dann nämlich die Umwandlung von Tri- in Tetrachromat ein, wobei die Flüssigkeit allmählich verschwindet. Erst dann, wenn alle Flüssigkeit verschwunden ist, wird alles Trichromat in Tetrachromat umgewandelt sein. In der Praxis wird diese letzte Umwandlung natürlich wohl niemals vollständig sein. Beim Eindampfen der Lösung erhält man also nacheinander: Bichromat, Bi- + Trichromat, Trichromat und Tri- + Tetrachromat, so dass man durch Absaugen der Lösung wohl reines Tri-, jedoch kein Tetrachromat erhalten kann.

Dies hat seinen Grund darin, dass die Gerade WZ_4 nicht das Existenzgebiet des Tetrachromats (Dreieck Z_4bc) schneidet. Wenn die ursprüngliche Lösung jedoch mehr CrO_3 enthält als dem Tetrachromat entspricht, dann wird die Linie, die das Gemisch beim Eindampfen durchläuft, auch das Dreieck Z_4bc durchschneiden. Es werden sich dann nacheinander die festen Stoffe: $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{10}$, $K_2Cr_4O_{10}$ und $K_2Cr_4O_{10} + CrO_3$ abscheiden. Wenn also das Abdampfen nur ganz allmählich stattfindet, so dass die Salze Zeit zur Umwandlung haben, so kann man nach Entfernung der Mutterlauge auf diesem Wege reines Tri- und Tetrachromat erhalten.

Ich habe mir diese beiden Salze öfter bereitet, indem ich Wasser, Bichromat und Chromsäureanhydrid in solchem Verhältnisse mischte, dass das Gemisch durch einen Punkt innerhalb $Z_3 d c$ oder $Z_4 c b$ dargestellt wurde. Nachdem die Lösung und feste Stoffe längere Zeit miteinander geschüttelt worden waren, wurde die Mutterlauge abgesaugt, und ich erhielt reines Tri- oder Tetrachromat. Da diese Salze durch Wasser zersetzt werden, ist es wohl überflüssig zu bemerken, dass man sie aus diesem nicht umkristallisieren darf.

Das vorige Diagramm ist eine schematische Darstellung, wenn man die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten und der festen Stoffe in Gewichtsprozenten ausdrückt. Man kann natürlich auch alles in Molprozenten ausdrücken; man erhält dann Tabelle 3. Auf Grund dieser Tabelle kann man wieder ein neues Diagramm entwerfen, das cum grano salis dem vorigen ähnlich ist. Die aus diesem abzuleitenden Folgerungen müssen natürlich mit den eben abgeleiteten übereinstimmen.

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Lösungen in Molprozenten bei 30°.

Nr.	% CrO_3	% K_2O	Feste Phase	Nr.	% CrO_3	% K_2O	Feste Phase
1	0	14·48	KOH,H_2O	18	2·16	1·08	Z_2
2	0·00	14·565	Z_1	19	3·94	0·79	"
3	0·00	14·25	"	20	4·87	0·60	"
4	0·04	9·20	"	21	9·90	0·71	"
5	0·32	6·57	"	22	12·65	0·93	"
6	0·67	4·94	"	23	13·13	1·02	$Z_2 + Z_3$
7	1·07	5·20	"	24	13·98	0·88	Z_3
8	1·28	4·99	"	25	14·60	0·87	"
9	2·15	4·94	"	26	15·42	0·78	$Z_3 + Z_4$
10	2·97	4·99	"	27	15·77	0·72	$Z_3 + Z_4$
11	3·79	5·18	"	28	17·33	0·47	Z_4
12	3·86	5·12	"	29	18·78	0·31	"
13	5·37	5·37	"	30	23·42	0·31	"
14	5·54	5·43	$Z_1 + Z_2$	31	23·71	0·24	$Z_4 + CrO_3$
15	4·89	4·70	Z_2	32	23·88	0·20	$Z_4 + CrO_3$
16	3·85	3·54	"	33	22·91	0	CrO_3
17	2·42	1·79	"				

6. Die Ammoniumchromate.

Das Verhalten der Ammoniumchromate ist dem der Kaliumchromate durchaus ähnlich; es treten auch hier vier anhydrische Salze auf, nämlich: $(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ und $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$, in Fig. 3 durch Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 bezeichnet. Diese Salze sind schon durch E. Jaeger und G. Krüss[1]) beschrieben worden. Das Tri- und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2028.

Tetrachromat haben sie bereitet durch Behandeln von Dichromat mit Salpetersäure; man kann sie auch, wie wir weiter sehen werden, aus dem Bi-, bzw. Monochromat und Chromsäureanhydrid darstellen.

In den Tabellen 4 und 5 sind die erhaltenen Resultate eingetragen; Tabelle 4 gibt wieder die Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten, Tabelle 5 diejenigen in Molprozenten an. Da beide Tabellen den vorigen ganz ähnlich sind, so sind sie ohne weiteres verständlich. In Fig. 3 sind die erhaltenen Resultate graphisch dargestellt; Lösungen und feste Körper sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt. Ich habe als Komponenten Wasser, Ammoniak und Chromsäureanhydrid gewählt; die Chromate enthalten jede dieser drei Komponenten, so dass sie durch Punkte innerhalb des Dreiecks dargestellt werden. Da jedoch das Verhältnis zwischen NH_3 und H_2O in den vier Chromaten dasselbe ist, so müssen sie auf einer durch Punkt CrO_3 gehenden Geraden liegen.

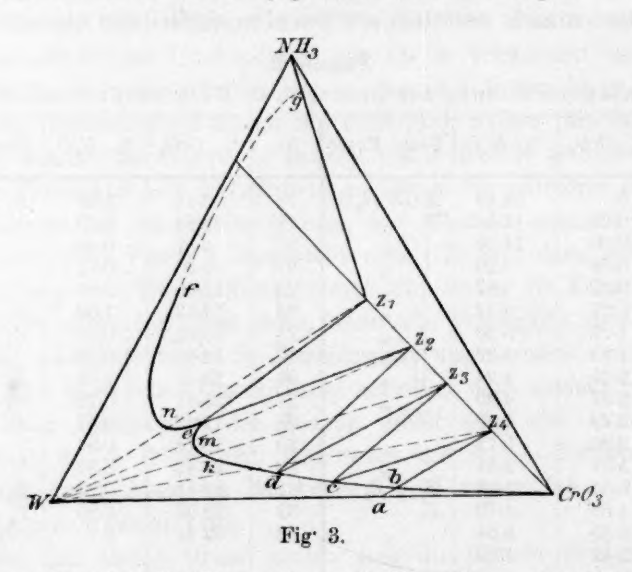


Fig. 3.

Kurve fne ist die Kurve der mit Monochromat gesättigten Lösungen; Punkt n stellt die Löslichkeit des Monochromats in reinem Wasser dar. Man findet aus Tabelle 4 (Nr. 5), dass diese Lösung 18·98 °/₀ CrO_3 und 6.43 °/₀ NH_3 oder 28·75 °/₀ $(NH_4)_2CrO_4$ enthält, oder 100 Teile Wasser lösen bei 30° 40·46 Teile Monochromat.

In Punkt e tritt eine neue Kurve emd auf, die Sättigungskurve des Dichromats und Punkt m gibt die Löslichkeit des Dichromats in reinem Wasser an. Aus Tabelle 4 (Nr. 12) folgt, dass die Lösung 25·43 °/₀ CrO_3 und 4·34 °/₀ NH_3 enthält. Eine mit Bichromat gesättigte wässerige Lö-

sung enthält also 32·05 % Bichromat, oder 100 Teile Wasser lösen 47·17 Teile Salz.

Während also bei den Kaliumsalzen das Monochromat löslicher ist als das Bichromat, ist bei den Ammoniumsalzen das Umgekehrte der Fall. In Punkt *d* tritt die Sättigungskurve des Trichromats auf; sie ist durch Kurve *dc* dargestellt, und wie aus der Figur und Tabelle 4 folgt,

Tabelle 4.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% CrO_3	% NH_3	% CrO_3	% NH_3	
1	6·933	22·348	—	—	Z_1
2	9·966	16·529	47·59	20·437	„
3	14·486	10·780	—	—	„
4	16·973	8·197	—	—	„
5	18·98	6·43	—	—	„
6	19·728	6·32	—	—	„
7	22·53	6·37	38·034	12·146	„
8	27·09	6·87	48·02	12·01	$Z_1 + Z_2$
9	26·92	6·59	—	—	Z_2
10	26·19	5·70	47·38	8·81	„
11	25·99	5·10	41·56	7·58	„
12	25·43	4·34	—	—	„
13	30·16	3·50	—	—	„
14	35·07	3·22	—	—	„
15	38·89	3·10	61·081	8·799	„
16	42·437	3·148	59·72	6·75	$Z_2 + Z_3$
17	44·08	2·271	54·90	4·14	Z_3
18	47·45	1·589	57·09	3·54	„
19	52·91	1·107	60·88	3·09	„
20	54·56	1·033	63·07	3·09	$Z_3 + Z_4$
21	56·57	0·9696	65·70	2·95	Z_4
22	56·62	0·9496	65·29	2·738	„
23	58·21	0·7181	70·422	3·522	„
24	58·87	0·6485	69·742	3·235	„
25	59·06	0·648	—	—	„
26	61·886	0·473	—	—	„
27	62·481	0·4636	71·933	3·097	„
28	63·60	0·3991	73·677	1·182	$Z_4 + CrO_3$
29	63·665	0·4077	71·47	2·07	$Z_4 + CrO_3$
30	62·944	0·2095	—	—	CrO_3
31	62·28	0	—	—	„

nimmt bei zunehmendem Gehalt an CrO_3 der Gehalt an NH_3 ab. Man sieht weiter, dass das Trichromat nicht ohne Zersetzung in Wasser löslich ist; die Linie WZ_3 schneidet ja die Sättigungskurve nicht und liegt ganz ausserhalb des Existenzgebietes dieses Salzes. Das Trichromat kann also nur in solchen Lösungen als Bodenkörper auftreten, die einen grossen Überschuss an Chromsäureanhydrid aufweisen.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Lösungen in Molprozenten bei 30°.

Nr.	% CrO_3	% NH_3	Feste Phase	Nr.	% CrO_3	% NH_3	Feste Phase
1	1·306	24·693	Z_1	17	12·40	3·75	Z_3
2	1·934	18·817	„	18	13·96	2·74	„
3	2·939	12·829	„	19	16·81	2·06	„
4	3·530	10·002	„	20	17·76	1·97	„
5	4·03	8·01	„	21	18·97	1·91	$Z_3 + Z_4$
6	4·218	7·928	„	22	19·006	1·87	Z_4
7	4·95	8·22	„	23	20·03	1·45	„
8	6·24	9·28	$Z_1 + Z_2$	24	20·47	1·32	„
9	6·19	8·89	Z_2	25	20·60	1·33	„
10	5·98	7·63	„	26	22·60	1·01	„
11	5·92	6·82	„	27	23·05	1·00	„
12	5·77	5·77	„	28	23·92	0·88	$Z_4 + CrO_3$
13	7·19	4·89	„	29	23·96	0·90	$Z_4 + CrO_3$
14	8·84	4·75	„	30	23·41	0·46	CrO_3
15	10·25	4·80	„	31	22·91	0	„
16	11·684	5·08	$Z_2 + Z_3$				

Kurve *c b* stellt die mit dem Tetrachromat gesättigten Lösungen dar; auch hier nimmt, wenn zunehmende Mengen Chromsäureanhydrid sich in der Lösung befinden, die Menge des Ammoniaks ab. Auch das Tetrachromat ist nicht ohne Zersetzung in Wasser löslich; die Lösungen, mit denen es im Gleichgewicht sein kann, müssen einen grossen Überschuss an Chromsäureanhydrid enthalten.

Endlich hat man noch die Kurve *a b*, welche die mit Chromsäureanhydrid gesättigten Lösungen darstellt; diese Kurve ist jedoch ganz klein; man sieht nämlich aus Tabelle 4, dass das Tetrachromat schon aus der Lösung auskristallisieren wird, wenn diese ungefähr 0·4% NH_3 enthält. Bei den eben besprochenen Chromaten des Lithiums und Kaliums endete die Reihe der Sättigungskurven in zwei Punkten; der eine Eckpunkt lag auf Seite $W—CrO_3$, der andere auf der andern durch Punkt W gehenden Seite des Dreiecks. Auch bei den Ammoniumchromaten liegt der eine Eckpunkt auf $W—CrO_3$, der andere ist jedoch nicht bestimmt. Die Fortsetzung der Kurve *e n f* habe ich deshalb auch nur punktiert und ihren Endpunkt in g auf der Linie $Z_1 NH_3$ angenommen. Dieser Punkt muss also die Löslichkeit des Monochromats in flüssigem Ammoniak darstellen. Da der weitere Verlauf dieser Kurve jedoch nicht bestimmt ist, so habe ich sie nur punktiert und werde sie auch nicht weiter in Betracht ziehen.

Wenn man bei einer wässerigen Ammoniaklösung, die mehr als 10% NH_3 enthält, zunehmende Mengen Chromsäureanhydrid zufügt, dann wird die Gerade, welche die entsprechenden Gemische darstellt, die Existenzgebiete aller Chromate durchschneiden.

Erst bleibt die Lösung also homogen; dann scheidet sich das Monochromat ab, das sich weiter in Dichromat umwandelt. Dies ist der Fall, wenn das entsprechende Gemisch innerhalb des Dreiecks $Z_1 Z_2 e$ liegt, so dass die Lösung die Zusammensetzung e hat. Bei zunehmenden Mengen Chromsäureanhydrid fungieren also nacheinander als Bodenkörper: Monochromat, Mono- + Bichromat, Bichromat, Bi- + Trichromat, Trichromat, Tri- + Tetrachromat, Tetrachromat und schliesslich Tetrachromat + Chromsäureanhydrid. Wir haben früher schon gesehen, dass die Tri- und Tetrachromate nicht ohne Zersetzung in Wasser löslich sind. Behandelt man das Trichromat mit wenig Wasser, dann bildet sich (solange nämlich der entsprechende Punkt innerhalb des Dreiecks $Z_2 Z_3 d$ liegt) ein Gemenge von Bi- und Trichromat und die Lösung d. Fügt man mehr Wasser zu, dann besteht der feste Stoff nur aus Bichromat (solange der entsprechende Punkt innerhalb des Sektors $Z_2 n d$ liegt).

Das Tetrachromat verhält sich ähnlich; es wird erst in ein Gemenge von Tri- + Tetrachromat umgewandelt, dann tritt nur Trichromat auf, welches sich bei weiterm Wasserzusatz erst in Tri- + Bichromat und darauf in Bichromat umwandelt.

Da die Tri- und Tetrachromate durch Wasser zersetzt werden, darf man sie also nicht aus diesem umkristallisieren.

7. Die Natriumchromate.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei den Natriumchromaten, da abgesehen von den Hydraten von Na_2CrO_4, $Na_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_3O_{10}$ und $Na_2Cr_4O_{13}$ auch noch ein Hydrat des Tetranatriumchromats, nämlich $Na_4CrO_5.13H_2O$ als Bodenkörper auftreten kann. Mylius und Funk[1]) haben das Salz $Na_4CrO_5.13H_2O$ schon beschrieben und seine Löslichkeit in reinem Wasser bestimmt; auch die Löslichkeit der andern Salze in reinem Wasser ist von ihnen bestimmt worden.

Tabelle 6 gibt die Zusammensetzungen der bei 30° gesättigten Lösungen und ihrer entsprechenden Reste an; in Spalte 6 finden sich wieder die festen Stoffe, mit denen die Lösungen gesättigt sind. $Z_{1/4}.13H_2O$ bedeutet das Tetranatriumchromat, nämlich $Na_4CrO_5.13H_2O$.

In Fig. 4 sind die Resultate schematisch dargestellt. Wenn man Wasser bei 30° mit Natriumhydroxyd sättigt, dann tritt als feste Phase das Hydrat $NaOH.H_2O$ auf. Nach Pickering[2]) enthält die Lösung dann $\pm$ 54·1 % $NaOH$ oder $\pm$ 42 % Na_2O; nach Dietz 41·27 % Na_2O.

[1]) Wissenschaftl. Abhandlung der Physik.-Techn. Reichsanstalt III, 449 (1900).
[2]) Journ. Chem. Soc. **63**, 890 (1893).

Punkt *a* entspricht dieser Lösung dann. Kurve *ab* stellt die mit $NaOH.H_2O$ gesättigten Lösungen dar; diese Kurve ist ganz klein, da eine Lösung die 2% CrO_3 enthält (Tabelle 6, Nr. 2), schon Monochromat ausscheidet. Kurve *bc* ist die Sättigungskurve des anhydrischen Monochromats Na_2CrO_4, in der Figur durch Z_1 dargestellt. In *c* tritt eine neue Sättigungskurve auf, nämlich *cef*, diejenige des Tetranatriumchromats $Z_{1/2}.13\,H_2O$, welche in *e* sich an die Sättigungskurve *egh* des hydratisierten Monochromats $Z_1.4\,H_2O$ anschliesst.

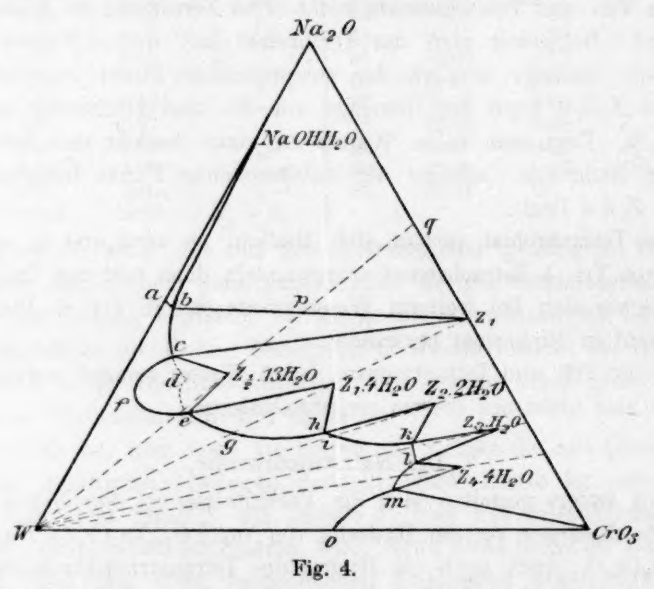


Fig. 4.

Das Monochromat tritt also anhydrisch (Kurve *bc*) und mit vier Molekülen Kristallwasser (Kurve *egh*) auf; es ist hierbei jedoch zu bemerken, dass diese beiden Sättigungskurven durch Kurve *cfe* des Tetranatriumchromats voneinander getrennt sind. Wir werden später sehen, welche eigentümlichen Verhältnisse diese Lage der Kurven zur Folge hat. Wenn man die Kurven *bc* und *hge* innerhalb des Existenzgebietes des Tetranatriumchromats fortsetzt, dann werden sie sich dort in einem Punkt *d* schneiden. Diese Fortsetzungen sind in der Figur punktiert und stellen nur weniger stabile Lösungen dar, die, wenn der stabilere Zustand eintritt, in Tetranatriumchromat und eine Lösung der Kurve *cfe* übergehen. Es ist mir jedoch gelungen, sowohl auf *cd* wie auf *ed* noch einen Punkt zu bestimmen; der erste ist in Tabelle 6 unter Nr. 9, der zweite unter Nr. 18 angeführt. Da die Gerade $W—Z_{1/2}.13\,H_2O$ die Sättigungskurve des Tetranatriumchromats, wenn auch ganz in der

Nähe des einen Endpunktes e_1 schneidet, so ist es unzersetzt in reinem Wasser löslich; die Lösung enthält 18·44 % CrO_3 und 22·86 % Na_2O oder 41·3 % Na_4CrO_5. Auch das wasserhaltige Monochromat wird durch Wasser nicht zersetzt; seine Löslichkeit in Wasser, durch Purkt g angegeben, ist 46·627 %. Aus den Bestimmungen von Mylius und Funk (loc. cit.) folgt eine Löslichkeit von 46·8 % und aus denen von Salkowski[1]) von 46·6 %.

Tabelle 6.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30°.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% CrO_3	% Na_2O	% CrO_3	% Na_2O	
1	0	±42	—	—	$NaOH.H_2O$
2	2·001	41·436	5·831	42·639	$NaOH.H_2O + Z_1$
3	2·039	40·89	—	—	Z_1
4	2·906	37·495	—	—	Z_1
5	4·233	35·509	27·522	36·567	Z_1
6	6·498	32·90	—	—	Z_1
7	6·638	32·343	27·721	34·598	Z_1
8	10·209	29·695	33·682	33·541	Z_1
9	15·192	27·063	37·07	32·199	* Z_1
10	10·215	29·386	15·478	28·409	$Z_1 + Z_{1\|2}.13H_2O$
11	8·932	28·494	18·085	26·886	$Z_{1\|2}.13H_2O$
12	8·619	26·913	—	—	„
13	10·737	25·545	17·742	26·171	„
14	13·123	23·905	18·566	25·917	„
15	17·734	23·127	—	—	„
16	18·44	22·86	—	—	„
17	19·26	22·98	21·535	25·312	$Z_{1\|2}.13H_2O + Z_1.4H_2O$
18	17·836	24·209	26·242	24·976	* $Z_1.4H_2O$
19	20·06	22·03	26·966	23·376	„
20	22·201	20·668	31·973	23·468	„
21	28·82	17·88	—	—	„
22	38·932	16·302	40·70	20·828	„
23	48·697	16 493	47·49	19·753	$Z_1.4H_2O + Z_2.2H_2O$
24	50·68	15·72	—	—	$Z_2.2H_2O$
25	55·091	14·441	—	—	„
26	58·077	13·893	62·764	17·375	„
27	64·235	13·666	65·563	16·753	„
28	66·129	13·70	69·485	16·062	$Z_2.2H_2O + Z_3.H_2O$
29	65·98	14·146	69·46	15·153	$Z_3.H_2O$
30	67·365	12·52	70·722	13·604	„
31	68·457	10·945	73·875	13·383	$Z_3.H_2O + Z_4\,4H_2O$
32	66·88	9·846	71·274	10·666	$Z_4.4H_2O$
33	66·669	9·838	75·765	9·296	?
34	70·061	11·851	83·946	9·574	*?
35	69·04	11·039	81·798	6·426	* CrO_3
36	68·033	9·942	82·11	5·64	* „
37	67·844	9·814	82·852	5·419	* „
38	65·720	6·311	85·978	2·566	„
39	64·48	4·508	79·49	2 71	„
40	62·28	0	—	—	„

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1947 (1901).

Im Punkt h tritt die Sättigungskurve hik des Bichromats $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$ auf; da die Gerade $W—Z_2.2H_2O$ diese Sättigungskurve in i schneidet, so stellt dieser Schnittpunkt die gesättigte wässerige Lösung dieses Salzes dar. Dieser Punkt liegt ganz in der Nähe des einen Endpunktes h und ist von mir nicht bestimmt worden. Mylius und Funk (loc. cit.) fanden 66·4 % $Na_2Cr_2O_7$, was mit meinen andern Bestimmungen von Punkten der Kurve hik gut übereinstimmt.

Kurve kl ist die Sättigungslinie des Trichromats $Na_2Cr_3O_{10}.H_2O$; diese Kurve ist nur ganz klein, da die beiden Endpunkte nur eine Differenz von 2·3% CrO_3 und 2·8% Na_2O aufweisen (Tabelle 6, Nr. 28 und 31). Es sind weiter noch zwei Punkte dieser Sättigungskurve bestimmt worden; der eine (Nr. 30) liegt zwischen k und l, der andere (Nr. 29) liegt auf der Fortsetzung von lk, innerhalb des Sektors $hikZ_2 . 2H_2O$ und stellt also eine weniger stabile Lösung dar. Es ist jedoch nicht sicher, ob der Bodenkörper, mit dem die Lösungen der Kurve kl gesättigt sind, das Hydrat $Na_2Cr_3O_{10}.H_2O$ oder das anhydrische Salz $Na_2Cr_3O_{10}$ ist. Eine andere Möglichkeit ist die, dass die Kurve aus zwei Teilen besteht, von denen der eine die mit dem Hydrat, der andere die mit dem anhydrischen Salze gesättigten Lösungen darstellt. Da das Existenzgebiet dieser Salze jedoch so klein ist, so ist es schwierig, dieses zu entscheiden. Auch die Analyse des Restes kann in diesem Fall nur schwierig die Frage lösen; ein ganz kleiner Fehler ist hier nämlich von grosser Bedeutung, da die Konjugationsgerade und die Linie $WZ_3.H_2O$ beinahe prarallel laufen.

Mylius und Funk (loc. cit.) geben jedoch an, dass das Hydrat $Z_3.H_2O$ bei 30° in reinem Wasser eine gesättigte Lösung bildet; aus ihren Bestimmungen folgt eine Löslichkeit von ± 81·3 % $Na_2Cr_3O_{10}$. Stellt man diese Löslichkeit durch einen Punkt in dem Dreieck dar, dann liegt dieser ein wenig innerhalb des Sektors $kl.Z_3H_2O$.

Da die von mir bestimmte Kurve kl die Gerade $W.Z_3H_2O$ schneidet, so folgt hieraus, dass entweder das Hydrat oder das anhydrische Salz ohne Zersetzung löslich ist; der Schnittpunkt entspricht einem Gehalt von ± 80 % $Na_2Cr_3O_{10}$

Von der Sättigungskurve lm des Tetrachromats $Na_2Cr_4O_{13}.4H_2O$ sind nur zwei Punkte bestimmt worden, nämlich der Endpunkt l (Nr. 31) und weiter noch Nr. 32, so dass die Lage des andern Endpunktes m nicht bekannt ist. Dass ich nicht mehr Punkte dieser Kurve bestimmt habe, hat seinen Grund darin, dass das Tetrachromat nur sehr langsam mit der Flüssigkeit ins Gleichgewicht sich zu setzen scheint. Nehmen wir z. B. Nr. 33. Die erhaltene Lösung liegt ganz in der Nähe von

Nr. 32; mit Hilfe der Restanalyse sieht man jedoch, dass die feste Phase weder Z_4 oder sein Hydrat $Z_4 . 4 H_2O$, noch CrO_3 war. Vielleicht war der Bodenkörper noch ein Gemenge, das nach zwei Tage langem Schütteln noch nicht im Gleichgewicht war.

Dass die Bildung des Hydrats $Z_4 . 4 H_2O$ öfters verzögert wird, folgte auch noch aus der Bestimmung der Kurve *om*, welche die mit Chromsäureanhydrid gesättigten Lösungen darstellt. Ausser dem Endpunkte *o* sind noch fünf andere Punkte bestimmt worden. Nr. 35, 36 und 37 scheinen jedoch nur weniger stabile Lösungen zu sein und auf der Fortsetzung der Kurve *om* innerhalb des Sektors $lm Z_4 . 4 H_2O$ zu liegen.

Aus den vorangegangenen Darlegungen ergibt sich, dass nacheinander als Bodenkörper fungieren: $NaOH . H_2O$, $NaOH . H_2O + Na_2CrO_4$, Na_2CrO_4, $Na_2CrO_4 + Na_4CrO_5 . 13 H_2O$, $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$, $Na_2CrO_5 . 13 H_2O + Na_2CrO_4 . 4 H_2O$, $Na_2CrO_4 . 4 H_2O$, $Na_2CrO_4 . 4 H_2O + Na_2Cr_2O_7 . 2 H_2O$, $Na_2Cr_2O_7 . 2 H_2O$, $Na_2Cr_2O_7 . 2 H_2O + Na_2Cr_3O_{10} . H_2O$, $Na_2Cr_3O_{10} . H_2O$, $Na_2Cr_3O_{10} . H_2O + Na_2Cr_4O_{13} . 4 H_2O$, $Na_2Cr_4O_{13} . 4 H_2O$, $Na_2Cr_4O_{13} . 4 H_2O + CrO_3$ und endlich CrO_3 allein.

Nur noch ein einziger Punkt von Bedeutung ist zu erwähnen, nämlich das Verhalten der beiden Salze Na_2CrO_4 und $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$. Wenn man in eine gesättigte Lösung von Natriumhydroxyd Chromsäureanhydrid bringt, dann würde man erwarten, dass sich erst das Salz $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$ ausscheiden wird; aus der Figur ist jedoch ersichtlich, dass dies nicht der Fall ist, und dass sich erst das Monochromat Na_2CrO_4 bildet, und dass dieses erst bei Zusatz von noch mehr CrO_3 in $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$ umgewandelt wird.

Auch das Umgekehrte ist eine überraschende Erscheinung; wenn man nämlich zu $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$ Natriumhydroxyd oder seine gesättigte wässerige Lösung zufügt, dann wird es in Na_2CrO_4 umgewandelt.

Man hat also das Eigentümliche, dass Zusatz von CrO_3 die Umwandlung in einem Salze mit weniger CrO_3 zur Folge hat (nämlich Na_2CrO_4 in $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$), und dass Zusatz von Natriumhydroxyd die Umwandlung in ein Salz mit weniger Na_2O hervorruft (nämlich $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$ in Na_2CrO_4).

Wir werden dieses Verhalten etwas näher in Betracht ziehen. Die Sättigungskurve des $Na_4CrO_5 . 13 H_2O$, nämlich Kurve *efc*, schneidet hier, wie experimentell gefunden wurde, die Kurve *ab* nicht, wohl aber die Kurve *bcd* in *c*. Dies hat also auch das Verhalten zur Folge, wie es eben beschrieben wurde.

Eine andere Möglichkeit ist jedoch die, dass Kurve *efc* nicht die Kurve *bcd* schneidet, sondern die Kurve *ab* in einem Punkt zwischen

a und *b*. Es würde dann das anhydrische Na_2CrO_4 nicht mehr mit gesättigten Lösungen im Gleichgewicht sein können, wenigstens nicht, wenn wir nur stabile Zustände und keine metastabilen in Betracht ziehen. Es würden dann auch ganz andere Verhältnisse auftreten. Zusatz von Chromsäureanhydrid zu einer gesättigten Natriumhydroxydlösung würde dann Ausscheidung von $Na_4CrO_5.13H_2O$ veranlassen.

Hieraus folgt also, dass Ausscheidung von Na_2CrO_4 eintreten wird, wenn die Sättigungskurve des $Na_4CrO_5.13H_2O$ auf derjenigen des Na_2CrO_4 endet, und Ausscheidung von $Na_4CrO_5.13H_2O$, wenn sie auf der Sättigungskurve des Hydrats $NaOH.H_2O$ endet.

Die Möglichkeit des Auftretens der hier gefundenen Erscheinungen hängt jedoch auch mit dem Wassergehalt des $Na_4CrO_5.13H_2O$ zusammen. Denken wir uns ein Hydrat $Na_4CrO_5.nH_2O$, das also durch einen Punkt irgendwo auf der Geraden Wq dargestellt wird; seine Sättigungskurve wird dann natürlich auch eine andere sein als *efc*. Solange nun dieses Hydrat durch einen Punkt der Geraden Wp dargestellt wird, kann seine Sättigungskurve eine Lage haben wie in Fig. 4. Man sieht jedoch leicht ein, dass dieses unmöglich ist, wenn das Hydrat durch einen Punkt des Teils pq dargestellt wird. Da nun Punkt p einem Wassergehalt von $\pm 27\,\%$ entspricht, so muss das Na_4CrO_5 wenigstens fünf oder mehr Moleküle Wasser enthalten. Da das hier auftretende Salz dreizehn Moleküle Wasser enthält, so sind hier also auch die gefundenen Verhältnisse möglich.

Wir haben früher gesehen, dass bei Zusatz von CrO_3 zu einer gesättigten Natriumhydroxydlösung Ausscheidung von Na_2CrO_4 eintritt Wenn man von dem Punkte CrO_3 aus zwei Linien zieht, welche den Sektor $cfe.Z_{1/2}.13H_2O$ einschliessen, dann schneiden diese die Seite $W.Na_2O$ des Dreiecks in zwei Punkten zwischen W und a. Wir nehmen jetzt eine ungesättigte Lösung von Natriumhydroxyd solcher Zusammensetzung, dass sie durch einen Punkt zwischen den beiden vorigen Schnittpunkten dargestellt wird, so dass die Gerade, welche diesen Punkt mit dem Punkt CrO_3 verbindet, den Sektor $cfe.Z_{1/2}.13H_2O$ schneidet. Wenn man zu dieser Lösung von Natriumhydroxyd Chromsäureanhydrid zufügt, dann muss Ausscheidung von $Na_4CrO_5.13H_2O$ eintreten. Wir haben also die merkwürdige Erscheinung, dass sich bei CrO_3-Zusatz aus einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd das Na_2CrO_4 ausscheidet, während sich aus einer weniger konzentrierten Lösung das $Na_4CrO_5.13H_2O$ bildet.

8. Zusammenfassung.

In den vorangegangenen Abschnitten ist das Verhalten der verschiedenen Chromate beschrieben worden, wir werden sie jetzt miteinander vergleichen.

Zunächst ergibt sich, dass alle Mono- und Bichromate ohne Zersetzung in reinem Wasser löslich sind; von den Tri- und Tetrachromaten sind diejenigen des Natriums ohne Zersetzung in Wasser löslich, diejenigen des Kaliums und Ammoniums werden durch Wasser zersetzt.

Folgende Tabelle gibt die Löslichkeit der verschiedenen Monochromate an.

Eine gesättigte wässerige Lösung enthält bei 30°:

28·80 %	$(NH_4)_2CrO_4$	oder 100 g Wasser lösen	40·46 g Salz
39·36 %	K_2CrO_4	„ „ „ „ „	64·91 „ „
46·627 %	Na_2CrO_4	„ „ „ „ „	87·36 „ „
49·985 %	Li_2CrO_4	„ „ „ „ „	99·94 „ „

Es ergibt sich also hieraus, dass von diesen vier Monochromaten das Ammoniumchromat die kleinste und das Li_2CrO_4 die grösste Löslichkeit hat.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Löslichkeiten der Bichromate.

Eine gesättigte wässerige Lösung enthält bei 30°:

15·34 %	$K_2Cr_2O_7$	oder 100 g Wasser lösen	18·12 g Salz
32·05 %	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	„ „ „ „ „	47·17 „ „
56·6 %	$Li_2Cr_2O_7$	„ „ „ „ „	130·4 „ „
66·4 %	$Na_2Cr_2O_7$	„ „ „ „ „	197·6 „ „

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Reihenfolge der Löslichkeitszu- oder -abnahmen bei den Bichromaten eine ganz andere ist als bei den Chromaten.

Um die Löslichkeit der Mono- und Bichromate besser miteinander vergleichen zu können, gebe ich folgende Tabelle.

In 100 g Wasser lösen sich bei 30°:

40·46 g $(NH_4)_2CrO_4$	47·17 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$
64·91 „ K_2CrO_4	18·12 „ $K_2Cr_2O_7$
87·36 „ Na_2CrO_4	197·6 „ $Na_2Cr_2O_7$
99·94 „ Li_2CrO_4	130·4 „ $Li_2Cr_2O_7$

Man sieht hieraus, dass die Bichromate des Natriums und des Lithiums viel löslicher sind als die entsprechenden Monochromate; dass das Ammoniumbichromat nur wenig löslicher ist als das entsprechende Monochromat, und dass das Kaliumbichromat weniger löslich ist als das Kaliummonochromat.

Aus den früher besprochenen Diagrammen ist leicht ersichtlich, dass die Löslichkeit des Chromsäureanhydrids in Wasser durch Zusatz eines Alkalis erhöht wird. Das Existenzgebiet des festen CrO_3 ist jedoch verschieden, je nachdem Alkalihydroxyd hinzugefügt wird. Bei Zusatz von Kaliumhydroxyd oder von Ammoniak ist es ziemlich klein; bei Zusatz von Natriumhydroxyd und besonders von Lithiumhydroxyd viel grösser.

Auch die Existenzgebiete der festen Alkalihydroxyde sind sehr verschieden; dasjenige des $KOH.2H_2O$ ist sehr klein, das des $NaOH.H_2O$ ist ein wenig grösser, dass des $LiOH.H_2O$ jedoch sehr gross.

Aus den Diagrammen kann man weiter leicht ableiten, dass die gesättigten Lösungen der verschiedenen Monochromate sich bei Zusatz von CrO_3 anders verhalten werden. Bei denjenigen des Lithiums, Kaliums und Ammoniums kann nämlich Ausscheidung des entsprechenden Bichromats stattfinden; bei der Lösung des Natriummonochromats ist dies jedoch unmöglich.

Zum Schluss noch ein einziges Wort über die Wahl der Komponenten. Ich habe z. B. als Komponenten gewählt: K_2O, CrO_3 und H_2O. Dies hat seinen Grund darin, dass alle die untersuchten und in Betracht gezogenen Salze und Lösungen hieraus zusammengesetzt werden können. Ich hätte jedoch auch die Gleichgewichte mit Hilfe von zwei Diagrammen darstellen können; das eine z. B. mit den Komponenten: K_2CrO_4, CrO_3 und H_2O, das andere dann mit den Komponenten: K_2CrO_4, K_2O und H_2O. Es ist wohl überflüssig, zu bemerken, dass die hieraus abzuleitenden Folgerungen ungeändert bleiben, da diese natürlich ganz unabhängig von der Darstellung sind. Bei theoretischen Überlegungen, z. B. auf Grund der ζ-Fläche, kann diese Frage nach den Komponenten jedoch von genügend grosser Bedeutung sein, um sie einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen. Ich komme vielleicht hierauf in einer theoretischen Abhandlung zurück.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium, Oktober 1905.

Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.

Von

A. Schükarew.

(Zweite Mitteilung.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

In meinem ersten, unter demselben Titel veröffentlichten Aufsatz habe ich in dem theoretischen Teile auch die Grösse Q' benutzt, welche die Kondensationswärme bei gewöhnlichem Drucke ohne äussere Arbeit darstellt, und welche ich aus den Angaben von verschiedenen Autoren theoretisch berechnete. Da ich bei der Ausdehnung meiner Untersuchungen auf das Isopentan und Isoamylen nicht alle für diese Berechnung nötige Angaben gefunden hatte, so war ich gezwungen, eine eigene Methode auszuarbeiten zur unmittelbaren Bestimmung der Kondensationswärme von überhitztem Dampf bei gewöhnlichem Drucke.

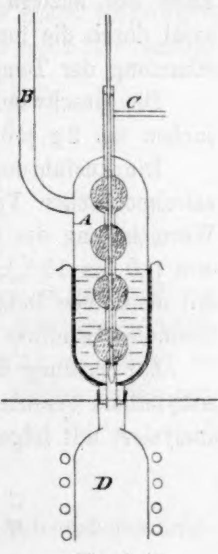


Fig. 1.

Methode für die Bestimmung der Kondensationswärme überhitzter Dämpfe.

Die unmittelbare Bestimmung der Kondensationswärmen überhitzter Dämpfe gehört bekanntlich zu den schwierigsten kalorimetrischen Aufgaben, da sie in unmittelbare Nähe des Kalorimeters die Anwesenheit eines ziemlich grossen Thermostaten erfordern, welcher viel Wärme nach dem Kalorimeter aussendet. Um diese Strahlung möglichst zu vermindern, habe ich dem Dampfüberhitzungsapparat folgende Konstruktion gegeben.

Über dem Kalorimeter, möglichst dicht an dem Dampfkühler D (aus reinem Silber), befindet sich ein Glaszylinder A, in dem vier Glaskugeln eingeschmolzen sind, und der ein Seitenrohr B trägt. Dieser Zylinder ist dem gewöhnlichen sogenannten Kugelkühler sehr ähnlich und unter-

scheidet sich von ihm nur durch seinen etwas grössern Durchmesser. Der innere Raum des Zylinders A ist mit einer hochsiedenden Flüssigkeit gefüllt, die siedend die innern Kugeln mit den in ihnen eingeschlossenen Metallspänen erhitzt. Die Dämpfe dieser Flüssigkeiten werden in dem Rohre B kondensiert und fliessen zurück.

Zur Erhitzung des Apparates dient folgendes Verfahren. Die untere Hälfte des Zylinders A ist mit einer Schicht dünnen Asbestpapiers umgeben und mit vielen Windungen von gewöhnlichem Eisendraht umspult. Diese Windungen sind nach aussen durch viele Schichten desselben Asbestpapiers geschützt und mit einem starken elektrischen Strome durch einen Rheostaten verbunden. Durch Regulierung des Stromes kann man das Sieden der Flüssigkeit in dem Zylinder A ausserordentlich scharf regulieren und für die Erhitzung des Apparates nur die streng notwendige Wärme einführen (was für die Kalorimetrie besonders wichtig ist).

Den für die Überhitzung bestimmten Dampf leite ich aus einer Retorte mit siedender Flüssigkeit durch C auf die Metallspäne der innern Kugeln und von hier in den Kühler D des Kalorimeters. Am obern Ende des letztern befindet sich die Kugel eines Thermometers, das axial durch die innern Kugeln des Apparats geht und zur genauen Bestimmung der Temperatur des in D eintretenden Dampfes dient.

Die Geschwindigkeit des Dampfstromes schwankt bei meinen Versuchen um 2 g pro Minute.

Die Ausführung des Versuches entspricht dem gewöhnlichen Schema kalorimetrischer Versuche. Die Korrektur für Wärmestrahlung und Wärmeleitung des Überhitzungsapparats scheint doch ziemlich gross zu sein (10 bis 15 %); aber die Übereinstimmung der einzelnen Versuche mit demselben Dampfe untereinander zeigt, dass dieser Umstand keinen besondern Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmungen hat.

Zur Prüfung der Methode habe ich den Dampf des gewöhnlichen Äthyläthers benutzt. Das Präparat wurde sorgfältig gereinigt und dann analysiert mit folgendem Ergebnis:

	Gefunden:	Berechnet:
C	= 64·87%	= 64·72%
H	= 13·51%	= 13·68%

Siedetemperatur 34·38° bei 760 mm.

Dasselbe Präparat diente mir auch bei weitern Untersuchungen der innern Energie dieses Stoffes.

Die Resultate der Bestimmungen der Kondensationswärme des Ätherdampfes sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

T bedeutet die Temperatur des Dampfes beim Eintreten in den Kühler des Kalorimeters;

t' die Endtemperatur des Kalorimeters, also die Temperatur, bis zu der der Dampf, nach Kondensation in Flüssigkeit, abgekühlt ist;

Q die gemessene Kondensationswärme pro Gramm berechnet. Der mittlere Barometerstand war bei diesen Versuchen gleich 740 mm.

T	t'	Q	T	t'	Q	
99·9	24·1	119·1	305·3	22·6	224·0	$h = 738$
101·2	24·6	119·2	304·5	22·5	225·3	
100·4	23·6	119·4	305·5	22·6	221·2	$h = 734$
100·5	24·3	119·0	305·8	22·2	224·8	
101·0	24·1	118·7	305·4	22·2	224·2	
101·0	23·9	119·8	305·8	22·5	221·3	
100·7	24·1	119·2	305·4	22·4	223·7	
201·7	24·7	167·6				
204·1	24·3	167·0				
203·4	25·2	169·7				
203·1	24·7	168·0				

Aus diesen Angaben ergibt sich, wenn man die spezifische Wärme des flüssigen Äthers im Intervall 0—30° zu 0·539 (nach Regnault) annimmt und alle Bestimmungen auf die Anfangstemperatur 22° bezieht:

22 —100·7	120·3
22 203·1	169·4
100·7—203·1	49·1
22 —203·1	169·4
22 —305·4	223·9
203·1—305·4	54·5

Hiernach ist die spezifische Wärme des Dampfes im Intervall von 100—200° gleich 0·4804, und im Intervall von 200—300° gleich 0·533. Die erste Zahl stimmt gut mit der Zahl Regnaults — 0·4767 im Intervall 218—74° überein. Mit Hilfe dieser zwei Zahlen erhält man die Kondensationswärme:

22—100°	120·0
22—200°	167·9

Regnault fand bei zwei Versuchsreihen die Kondensationswärme:

I. Serie:	73·88°—0°	123·31
	218·30°—0°	192·17
II. Serie:	65·29°—0°	117·6
	229·63°—0°	196·93

Angenommen (nach Regnault) die spezifische Wärme des flüssigen

Äthers im Intervall von 0—22° sei gleich 0·531, die spezifische Wärme des Ätherdampfes im Intervall von 70—100° sei gleich 0·431 und im Intervall von 200—220° gleich 0·480, so bekommt man:

I. Serie:	100—22	122·8
II. Serie:	100—22	120·8
I. Serie:	200—22	171·7
II. Serie:	200—22	171·0

Die von mir gefundenen Zahlen sind etwas niedriger als die aus dem Angaben **Regnaults** berechneten. Die maximale Differenz beträgt 2·3% und bleibt für beide Intervalle fast konstant. Darum glaube ich, dass diese Verschiedenheit eher von der Verschiedenheit der Präparate als von der Verschiedenheit der Methoden herrühren mag.

Nimmt man das Mittel aus den Angaben **Regnaults** und meinen Zahlen, so erhält man folgende Kondensationswärme:

100°—22°	121·0
200°—22°	170·2
304°—22°	223·2

und molekular gerechnet:

8954
12595
16515

Diese Grössen enthalten bekanntlich die Wärmeäquivalente der entsprechenden äussern Arbeiten. Für die Berechnung dieser Grössen muss man die Volumina des Dampfes wissen, welche diesen Temperaturen entsprechen.

Durch unmittelbare Bestimmungen habe ich gefunden, dass 1 g Äthyläther das Volumen:

511 ccm
518 ccm bei 200° und h = 753 mm
———
514 ccm

und:

681·8 ccm
687·8 ccm bei 302·5° und h = 740 mm
———
684·8 ccm

einnimmt. Diese Bestimmungen wurden nach **Dumas'** Methode ausgeführt.

Die erste Zahl gibt pro Molekül 38·03 Liter, statt des theoretischen Wertes 38·64; die zweite 50·67 Liter. Das Volumen des Ätherdampfes bei 100° berechnet man theoretisch zu 30·5 Liter pro Molekül. Nach diesen Angaben ergibt sich die Kondensationsarbeit in Kalorien zu:

742 kal. von 100° bis 22°
925 kal. von 200° bis 22°
1230 kal. von 304° bis 22°

woraus die Grössen Q' sich zu:

$$Q'_{100-22} = 8200 \text{ (abgerundet)}$$
$$Q'_{200-22} = 11670$$
$$Q'_{304-22} = 15290$$

berechnen.

Diese Zahlen sind etwas niedriger als diejenigen, die ich in meinem ersten Aufsatz benutzt habe, doch weichen sie nicht stark von ihnen ab.

Die entsprechenden Versuche habe ich mit dem Isoamylen und dem Isopentan durchgeführt.

Das Isoamylen wurde aus dem Amylenhydrat von mir selbst bereitet und hatte die Siedetemperatur 38·78° bei 760 mm. Seine Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet:
C = 85·40%	C = 85·70%
H = 14·54%	H = 14·30%

Die Versuche führten zu folgenden Resultaten:

T	t'	Q
100·1	23·4	121·7
100·1	23·2	121·1
100	23·4	121·4
101·1	23·3	121·4

$h = 741$

T	t'	Q
201·5	24·6	170·4
201·4	24·4	168·8
204·1	24·6	170·1
204·5	24·2	172·3
202·9	24·4	170·4

$h = 743$

T	t'	Q
307·0	22·7	227·5
306·6	22·3	227·4
306·0	22·3	226·0
306·0	22·1	224·2
306·3	22·2	226·5
306·4	22·5	226·3

$h = 736$

Die Bestimmungen des Dampfvolumens pro 1 g gaben:

T = 303	662·3 ccm	h = 746
302·5	664·9	
302·7	663·6	
T = 198·4	544·3	h = 752
198·9	532·6	
198·6	538·4	

woraus sich die Grösse Q' zu:

$$Q'_{180-22} = 10080$$
$$Q'_{203-22} = 10930$$
$$Q'_{306-22} = 14750$$

berechnet.

Das Pentan wurde folgendermassen dargestellt: das käufliche Präparat (von Kahlbaum) wurde nach dem Rat von Young[1]) mit Brom versetzt und dann mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Destillieren wurden zwei Fraktionen erhalten: eine, die bei 26·8—27° (h = 740), und eine, die bei 27·0—27·2° siedete. Die letztere wurde in Arbeit genommen.

Ihre Siedetemperatur bei 760 mm wurde zu 27·90° gefunden, während Young 27·95° für sein Präparat angibt. Es ist mir nicht geglückt, eine gute Analyse meines Pentans durchzuführen, denn ich habe den Prozentgehalt des Kohlenstoffs um ½ % niedriger gefunden, als der theoretische Wert es verlangte, bei ganz genügendem Prozentgehalt an Wasserstoff.

Die Bestimmungen der Kondensationswärme des Isopentans bedürfen einer kleinen Korrektur, da wegen der grossen Flüchtigkeit ein Teil des im Kalorimeter kondensierten Dampfes sich wieder aus dem Kühler D verflüchtigt. Ich bestimmte diesen Teil, indem ich ihn in einem U-Rohre absorbierte, und berücksichtigte die entsprechende Wärmemenge, und zwar nahm ich die latente Verdampfungswärme des Pentans bei 22° nach Troutons Regel gleich 83 kal. pro Gramm an.

T	t'	Q (korr.)
203·8	21·7	176·1
204·0	21·3	174·2
204·2	21·2	175·5
204·0	21·4	175·3
		h = 741

T	t'	Q (korr.)
306·1	22·5	236·4
305·6	21·7	233·2
305·0	22·3	233·5
305·3	21·5	234·6
305·5	22·0	234·4
		h = 740

Die Dampfvolumina pro Gewichtseinheit betrugen:

bei 200°	542 6 ccm	
	528·6	
	535·6	h = 755
bei 304°	651·1 ccm	
	654·5	
	652·8	h = 745

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 195 (1899).

woraus die Grössen Q' zu:

$$Q'_{200-22} = 11480$$
$$Q'_{216-22} = 12140$$
$$Q'_{306-22} = 15730$$

berechnet sind.

Fortsetzung der Untersuchungen über die innere Energie gasförmig-flüssiger Systeme.

Bei meinen weitern Untersuchungen in diesem Gebiete war ich genötigt, zumal wenn ich Isothermen über 240° bestimmen wollte, den vortrefflichen Erhitzungsapparat von Prof. Luginin zu verlassen, da dieser keine Messungen über 240° gestattet. Darum habe ich einen neuen, viel einfachern Erhitzungsapparat konstruiert, der sich aber so gut bewährte, dass ich mit ihm auch bei andern Temperaturen arbeite. Die Fig. 2 stellt ohne weitere Erklärungen seine Konstruktion dar. Einige Worte müssen über seinen Gebrauch gesagt werden. Man erhitzt die Kapsel in dem Apparat nur eine Stunde lang bei fast konstanter Temperatur, da die längere Erhitzung, nach meinen Versuchen, schon dieselben Zahlen gibt. Dies bedeutet ohne Zweifel eine glückliche Eigenschaft des Apparats, da so die Zahl der täglichen Versuche erheblich vermehrt wird.

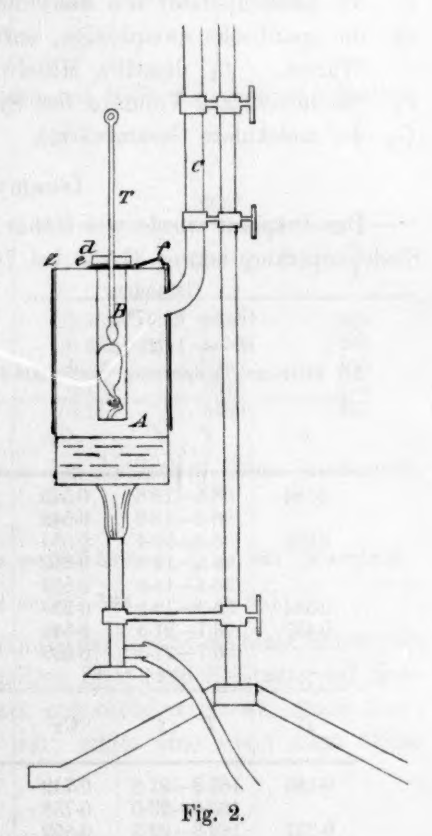


Fig. 2.

Vor dem Einwerfen der Kapsel in das Kalorimeter zieht man rasch das Thermometer T aus dem innern Raum des Apparats zusammen mit seinem Pfropfen; doch bleibt dabei die obere Öffnung des innern Rohres B mit einer dünnen Asbestscheibe e bedeckt. Man bringt dann den Apparat zum Kalorimeter und lässt durch die Neigung des Apparats die Kapsel in den letztern hineinfallen. Es ist sehr zweckmässig, neben

dem Kalorimeter eine hölzerne Säule von bestimmter Grösse anzubringen und beim Neigen des Apparats dessen linken Rand Z auf diese Säule zu stützen.

Die erhaltenen Zahlen sind in den folgenden Tabellen nach frühern Schemen zusammengestellt. Hier bedeuten:

D die mittlere Dichtigkeit des gasförmig-flüssigen Systems, also die angenommene Menge der Substanz dividiert durch das Volumen der Kapsel; T die Erhitzungstemperatur und

t' die Endtemperatur des Kalorimeters bei den Versuchen;

C_k die spezifische zweiphasige, entweder kritische oder überkritische Wärme; C_k' dasselbe, Mittelwerte;

v_M das molekulare Volumen des Systems;

Q_M die molekulare Gesamtwärme.

Isoamylen.

Das Präparat wurde wie früher aus Amylenhydrat bereitet. Seine Siedetemperatur betrug 37·78° bei 760 mm, und die Analyse gab:

Gefunden:	Berechnet:
C = 85.47%	C = 85·70%
H = 14·21%	H = 14·30%

Als kritische Temperatur wurde 204·4 und 204·2, im Mittel 204·3 gefunden.

D	T t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 20–100°
0·184	96·5—19·8	0·542	0·542	0·381	3030
	96·2—19·8	0·542			
0·285	96·4—20·4	0·534			
	96·5—19·2	0·542	0·536	0·246	3010
	96·4—18·8	0·533			
0·384	95·9—19·9	0·533			
0·497	96·1—21·3	0·540	0·542	0·182	3030
	96·7—21·3	0·539	0·539	0·141	3020

D	T t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 22–180°
0·185	183·8—21·8	0·742	0·740	0·377	8200
	183·0—23·0	0·738			
0·251	182·8—22·3	0·692	0·689	0·279	7620
	184·8—21·4	0·686			
0·333	185·0—21·5	0·651	0·653	0·210	7220
	183·8—21·3	0·652			
	181·8—22·0	0·655			
0·425	182·8—21·7	0·630	0·633	0·164	7000
	183·0—22·8	0·636			
0·497	182·6—22·5	0·581	0·583	0·141	6450
	182·8—22·7	0·584			
	183·3—22·2				

D	T t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 22—203°
0·193	203·8—21·9	0·744	0·745	0·363	9440
	202·8—22·2	0·746			
0·278	202·3—22·0	0·722	0·717	0·252	9080
	202·8—20·9	0·713			
0·345	202·8—20·9	0·679	0·681	0·202	8630
	202·8—22·0	0·683			
0·431	204·4—21·9	0·633	0·632	0·162	8010
	204·8—22·3	0·631			
0·497	202·8—22·9	0·587	0·588	0·141	7450
	201·8—23·2	0·590			
	203·1—21·0				

Aus diesen Zahlen berechnet man mit Hilfe der oben angeführten Grössen Q' folgende $\frac{a}{A}$-Werte.

180°			203°		
V_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$	V_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$
0·377	1880	709	0·363	1490	541
0·279	2460	686	0·252	1850	466
0·210	2860	600	0·202	2300	465
0·164	3080	505	0·162	2920	473
0·141	3630	512	0·141	3480	497

Die $\frac{a}{A}$-Werte, welche man aus den kritischen Daten bestimmen kann sind:

$T_k = 196·6 + 273 = 464·6$ $p_k = 33·9$ Atm. $\frac{a}{A} = 430$ (*Nadejdin*)

$T_k = 204 + 273 = 477·0$ $p_k = 34$ Atm. „ $= 461$

Bei Temperaturen über 203° konnte das Isoamylen nicht untersucht werden, da der in der Kapsel enthaltene Stoff nach Erhitzung auf diese Temperaturen sich als ziemlich stark polymerisiert erwies. Auch Amylen, das auf 203° erhitzt worden war, zeigte eine wenn auch kleine Polymerisation (bis 1%).

Äthyläther.

Die Resultate der weitern Untersuchung mit dem Äthyläther, besonders der höhern Isothermen, sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Da ich bei den frühern Berechnungen der $\frac{a}{A}$-Grösse die etwas höhern (theoretischen) Werte der Q' benutzt hatte, so will ich noch

D	T t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 23—217°
0·166	217·1—23·2	0·742	0·738	0·446	10600
	217·4—23·2	0·735			
0·299	217·4—22·9	0·688	0·692	0·247	9930
	217·4—22·6	0·696			
0·482	218·1—23·5	0·590	0·592	0·153	8500
	217·8—23·7	0·595			
	217·4—23·2				

D	T t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 22—304°
0·135	303·5—22·3	0·703	0·700	0·549	14700
	303·7—22·5	0·697			
0·157	303·5—21·6	0·696	0·692	0·474	14500
	303·5—21·9	0·688			
0·186	303·7—22·4	0·685	0·679	0·395	14240
	303·5—22·5	0·678			
	303·7—22·2	0·674			
0·248	304·0—21·8	0·656	0·657	0·298	13780
	303·9—21·2	0·658			
0·318	303·7—21·6	0·638			
	303·5—21·7	0·633	0·635	0·232	13310
0·377	303·5—22·2	0·623			
	303·0—22·2	0·617	0·620	0·196	13000
	303·6—22				

die neuen Berechnungen dieser Grösse für alle Isothermen auf Grund von mir unmittelbar bestimmter Q'-Werten anführen:

v_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$
	190°	
0·404	1950	788
0·289	2530	731
0·226	2730	617
0·184	3050	561
0·146	3700	540
	200°	
0·364	1730	630
0·300	2200	660
0·292	2150	628
0·290	2280	660
0·227	2650	601
0·184	3040	559
0·146	3690	538

v_M	$Q' - Q$	$\frac{a}{A}$
	217°	
0·446	1620	722
0·247	2290	565
0·153	3720	569
	240°	
0·389	1080	420
0·292	1360	397
0·257	1630	419
0·212	2190	464
0·143	3250	465
	304°	
0·549	520	285
0·474	720	341
0·395	980	387
0·298	1440	429
0·232	1900	441
0·196	2220	435

Da der Äther beim Entfernen aus der Kapsel nach Erhitzung auf 304° einen unangenehmen Geruch hatte, so wurde er durch Destillation geprüft; aber er zeigte nur Spuren der harzigen, unangenehm riechenden Stoffe.

Isopentan.

Es wurde dasselbe Präparat wie bei den Untersuchungen der Kondensationswärme benutzt. Die Resultate finden sich in den nachfolgenden Tabellen.

D	T t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 21—216°
0·159	216·1—20·5	0·749	0·750	0·451	10530
	216·1—20·5	0·751			
0·236	215·5—22·8	0·728	0·727	0·305	10220
	215·0—22·9	0·727			
0·295	216·1—20·6	0·689	0·689	0·244	9670
	216·1—20·6	0·689			
0·374	216·1—20·2	0·644	0·644	0·192	9040
	216·1—20·1	0·645			
0·444	216·1—20·5	0·602	0·602	0·162	8430
	216·1—20·8	0·602			
	215·9 —20·9				

D	T t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 22—306°
0·160	306·5—20·9	0·723	0·718	0·451	14680
	306·5—21·5	0·712			
0·160	305·5—21·9	0·724	0·722	0·451	14760
	305·7—21·9	0·720			
0·237	306·0—22·1	0·687	0·685	0·303	14010
	305·5—23·4	0·684			
0·315	305·7—22·0	0·660	0·657	0·228	13440
	305·5—22·6	0·661			
	305·5—22·3	0·651			
0·382	304·7—22·1	0·635	0·632	0·188	12920
	304·7—22·1	0·630			
	305·6—22·1				

D	T t'	C_k	C_k'	Q_M	Q_M 22—200°
0·173	199—23·8	0·808	0·810	0·416	10380
	201—21·7	0·813			
0·287	205—22·7	0·730	0·733	0·251	9390
	200—22·1	0·736			
0·424	199—22·0	0·678	0·676	0·170	8670
	200—23·0	0·675			
	200—22·5				

Aus diesen Angaben und den früher gegebenen Kondensationswärmen beim Atmosphärendruck berechnen sich folgende $\frac{a}{A}$-Werte.

200°

v_M	$Q'-Q$	$\frac{a}{A}$
0·416	1100	458
0·251	2090	524
0·170	2810	478

216°

v_M	$Q'-Q$	$\frac{a}{A}$
0·451	1610	726
0·305	1920	585
0·244	2470	602
0·192	3100	595
0·162	3710	601

306°

v_M	$Q'-Q$	$\frac{a}{A}$
0·450	1030	463
0·303	1720	521
0·228	2290	522
0·188	2830	532

Die Angaben Youngs[1]) $T_k = 187·8 + 273$; $p_k = 25030$ mm führen zu dem Werte: $\frac{a}{A} = 445$.

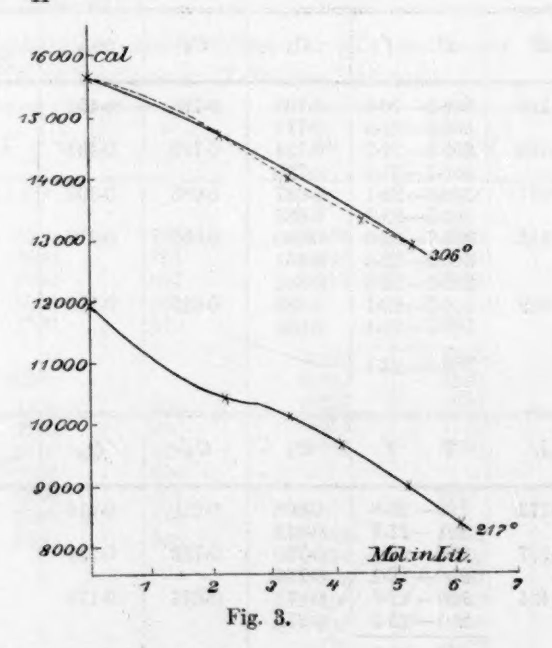


Fig. 3.

[1]) Diese Zeitschr. 29, 195 (1899).

Die wichtigsten Messungsergebnisse (die am Äther und am Isopentan) sind in den Figg. 3 und 4 zusammengestellt.

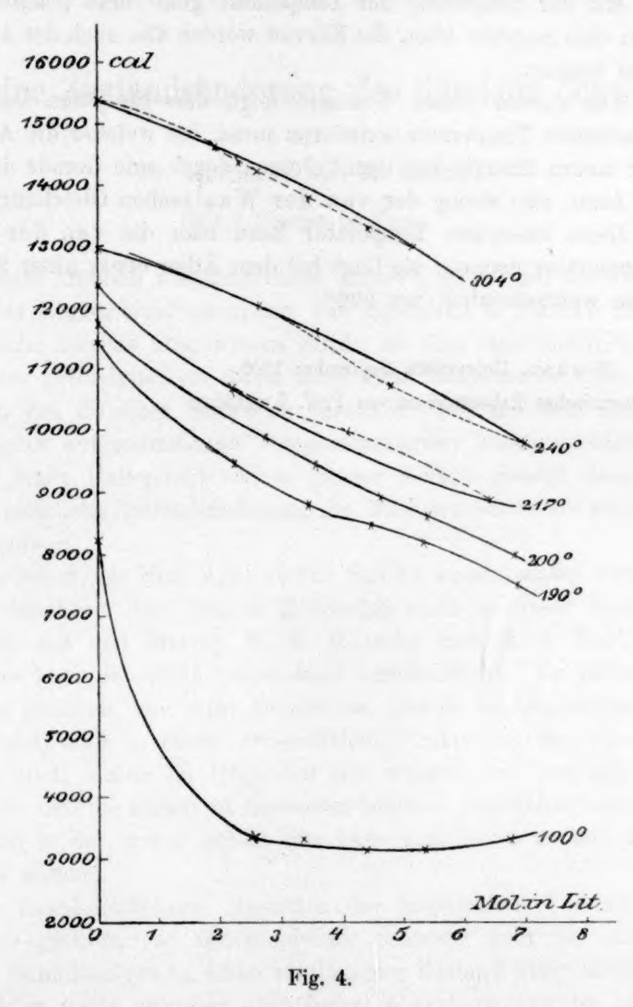


Fig. 4.

Die Betrachtung dieser Kurven führt zu den folgenden allgemeinen Schlüssen:

1. Die Isothermen der innern Energie in dem unterkritischen Gebiete, also die der zweiphasigen Systeme, sind allgemein nach der Abszissenachse gekrümmt.

2. Bei allen von mir untersuchten Stoffen: Isopropylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Isoamylen, Äthyläther und Isopentan, bleibt diese

Krümmung auch bei Temperaturen bestehen, die die kritische Temperatur erheblich übersteigen.

3. Mit der Steigerung der Temperatur geht diese positive Krümmung in eine negative über, die Kurven werden also nach der Abszissenachse zu konkav.

4. Aus diesem letzten Umstand folgt, dass für jeden Dampf eine ganz bestimmte Temperatur existieren muss, bei welcher die Abhängigkeit der innern Energie von dem Volumen durch eine Gerade dargestellt werden kann, also streng der van der Waalsschen Gleichung folgt.

5. Diese besondere Temperatur kann man die van der Waalssche Temperatur nennen; sie liegt bei dem Äther etwas unter 240°, bei Isopentan wahrscheinlich um 300°.

Moskau, Universität, September 1905.
Thermisches Laboratorium von Prof. Luginin.

Über eine Zustandsänderung des flüssigen Schwefels.

Von

Fr. Hoffmann und **R. Rothe.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]), in der auf die Verwendbarkeit des Registriergalvanometers von Siemens & Halske für thermochemische Zwecke hingewiesen wurde, ist über eine mit Hilfe dieses Instruments gefundene, bis dahin noch nicht beobachtete Anomalie im Verhalten des flüssigen Schwefels berichtet. Die mit dem Registriergalvanometer aufgenommenen Temperaturkurven hatten nämlich nahe bei 160° einen Haltepunkt von so grosser Schärfe gezeigt, dass daraus auf eine plötzliche Zustandsänderung des flüssigen Schwefels geschlossen werden musste.

Inzwischen hat Herr Alexander Smith ausser einem kurzen Bericht in den Proc. Roy. Soc. of Edinburgh auch in dieser Zeitschrift[2]) zusammen mit den Herren W. B. Holmes und E. S. Hall Untersuchungen über denselben Gegenstand veröffentlicht. Da jedoch seine Methoden gänzlich, und seine Ergebnisse, obwohl im allgemeinen übereinstimmend, doch in einem wesentlichen Punkte von den unsern verschieden sind, sollen im folgenden die weitern von uns angestellten Versuche[3]) und die daraus zu ziehenden Schlüsse physikalisch-chemischer Natur, die in der ersten Arbeit nur kurz angedeutet werden konnten, mitgeteilt werden.

Die hauptsächlichsten Resultate der angestellten Versuche seien kurz vorweggenommen: Geschmolzener Schwefel geht bei etwa 160° aus dem dünnflüssigen in einen zähflüssigen Zustand über; dieser Übergang erfolgt unter gewissen Umständen plötzlich und ist mit einer scharfen Änderung des Temperaturverlaufs verbunden. Im allgemeinen ist man berechtigt, aus derartig plötzlichen Änderungen auf einen Um-

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **25**, 273 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **52**, 602 (1905).

[3]) Die Versuche sind in der physikalisch-technischen Reichsanstalt (Abt. II) ausgeführt worden.

wandlungspunkt zu schliessen, der dann erfahrungsgemäss mit einer Änderung der innern Energie verknüpft ist. In solchen Fällen hat die Gibbssche Phasenregel Geltung, nach der am Umwandlungspunkte im Gleichgewichtszustande eine Trennung in zwei heterogene Teile (Phasen) eintreten soll. Beim geschmolzenen Schwefel zeigt sich nun in der Tat bei etwa 160° eine derartige Erscheinung: beim Abkühlen zerfällt die Flüssigkeit in zwei durch einen Meniskus scharf getrennte Teile. Dieser Fall wäre das erste Beispiel zweier koexistierender flüssiger Phasen eines unabhängigen Bestandteils[1]).

Die am flüssigen Schwefel beobachtete Zustandsänderung ist jedoch mit Begleiterscheinungen verknüpft, die eine vollständige Analogie des Vorganges mit einem gewöhnlichen Umwandlungspunkte nicht ohne Einschränkung zulassen. Während nämlich bei einem wirklichen Umwandlungspunkte die Phasentrennung und die damit verbundene Energieänderung um so schärfer einsetzt, je geringer der Gang der Temperatur ist, tritt beim flüssigen Schwefel gerade das Gegenteil ein: je langsamer die Temperatur sich ändert, desto undeutlicher wird die Phasentrennung, und desto kleiner wird der Knick in der Temperaturkurve, bis bei hinreichend kleinem Temperaturgange jede merkliche Unstetigkeit fortbleibt. Daraus folgt, dass — unter gewöhnlichen Bedingungen — eine Trennung des flüssigen Schwefels in zwei stabil-koexistierende Phasen nicht stattfindet, dass also ein Umwandlungspunkt im gewöhnlichen Sinne nicht vorliegt.

Auf die Möglichkeit, die schon bei einem mässigen Temperaturgange trotzdem eintretende plötzliche Zustandsänderung und das damit verbundene Entstehen zweier, durch eine scharfe Grenze getrennter „Phasen" zu erklären, wird weiter unten ausführlicher einzugehen sein. Zunächst sollen die Messmethoden und die bei den Versuchen benutzten Apparate beschrieben werden.

Die ersten Versuche wurden mit Hilfe des oben genannten Registriergalvanometers ausgeführt, welches in Verbindung mit einem Thermoelement die Temperatur des erhitzten Schwefels aufzeichnete. In bezug auf die Einzelheiten der Konstruktion dieses Instruments sei auf die Veröffentlichung von Siemens & Halske[2]) und auf unsere bereits angegebene Arbeit verwiesen. Hier sei nur kurz folgendes wiederholt.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**², 699.

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **24**, 350 (1904).

Das Galvanometer mit elektrischem Antrieb des Fallbügels besitzt eine Registrierperiode von zwölf Sekunden (zeitlicher Abstand zweier aufeinander folgender Punkte der aufgezeichneten Kurve), einen Papiervorschub von 8 cm in der Stunde (Abszisse der registrierten Kurven) und einen Messbereich von drei Millivolt; einem Millimeter Ausschlag, gemessen an den Ordinaten der registrierten Kurven, entspricht im Mittel etwa 25 Mikrovolt. In Verbindung mit einem Thermoelement aus Kupfer-Konstantan, das bei den Registrierungen gewöhnlich verwandt wurde, ergibt sich daher für Temperaturen um 150° eine Empfindlichkeit von 0·4° für 1 mm Ausschlag.

Um diese hohe Empfindlichkeit für alle Temperaturen auszunutzen, wurde das Instrument in Verbindung mit einer Kompensationsschaltung nach Lindeck[1]) benutzt (vgl. die Schaltskizze, Fig. 1). Der mit einem Präzisionsmilliamperemeter *A* gemessene Strom erzeugt an den Enden eines Normalwiderstandes *w* von 0·1 Ohm einen Spannungsabfall, der der elektromotorischen Kraft des Thermoelements *T* entgegengeschaltet wird. Auf diese Weise kann man stets bewirken, dass beliebige Teile einer Temperaturkurve von dem Instrumente *R* registriert werden.

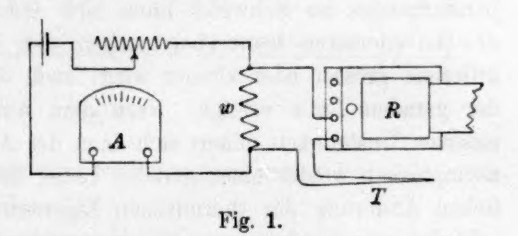


Fig. 1.

Die mit Hilfe dieser Methode registrierten Erwärmungs- und Abkühlungskurven des Schwefels von Zimmertemperatur an bis zum Siedepunkte (445°) wiesen drei gleich scharf ausgeprägte Haltepunkte auf: erstens einen bei dem im festen Schwefel vorhandenen Umwandlungspunkte aus dem rhombischen in den monoklinen Zustand (etwa 96°), zweitens beim Schmelzpunkte, und drittens noch einen im flüssigen Schwefel[2]). Zur weitern Untersuchung des letztern wurde zunächst eine empfindlichere Methode, derartige Unregelmässigkeiten der Temperaturkurven zu erkennen, ausgearbeitet, wie sie ähnlich bereits zu metallographischen Zwecken verwandt ist[3]).

---

[1]) Lindeck und Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 293 (1900).

[2]) Andeutungen von Unregelmässigkeiten im Temperaturverlaufe des Schwefels finden sich in der Literatur mannigfach; doch widersprechen sich die Angaben zum Teil. Bemerkenswert ist, dass die bei etwa 260° angeblich beobachtete Anomalie (der Frankenheimsche Punkt) in den registrierten Kurven nicht vorhanden ist.

[3]) Vgl. z. B. Roberts-Austen (5. Bericht der Alloys Research Comm. Engineering 1899, S. 210f.).

In einem elektrisch geheizten Thermostaten wurden zwei, gegen zu schnelle Wärmeabgabe geschützte Rohre gleichmässig erwärmt, von denen das eine den zu untersuchenden Schwefel, das andere eine von plötzlichen Zustandsänderungen freie Substanz (meist Asbestwolle und Luft) enthielt. Nach Eintreten des stationären Zustandes herrscht zwischen ihnen eine kleine, fast konstante Temperaturdifferenz, die durch die Verschiedenheit der thermischen Trägheit, der Kapazität usw. der beiden Rohre bedingt ist. Wird daher ein Thermoelement in den Rohren so angebracht, dass die Temperaturdifferenz beider Rohre damit gemessen werden kann, so zeichnet das mit ihm verbundene Registriergalvanometer eine gerade Linie, die von den Linien konstanter Spannung nur wenig abweicht. Jede plötzliche Änderung des Temperaturganges im Schwefel muss sich jedoch durch einen Ausschlag des Galvanometers bemerkbar machen, der, je nachdem die Temperaturdifferenz grösser oder kleiner wird, nach der einen oder andern Seite der geraden Linie erfolgt. Nach dem Aufhören einer solchen thermischen Unstetigkeit nähert sich dann der Ausschlag des Galvanometers asymptotisch wieder einer geraden Linie, deren Lage wegen einer möglichen Änderung der thermischen Eigenschaften von der frühern verschieden sein kann.

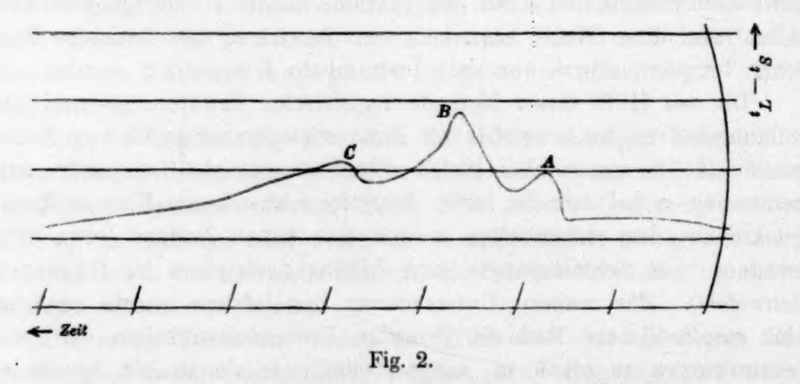


Fig. 2.

Von den auf diese Weise beim Schwefel beobachteten Kurven sind eine (Fig. 2) bei steigender Temperatur, zwei (Fig. 3 und 4) bei sinkender Temperatur aufgenommene wiedergegeben. Ein Intervall der Abszissenachse (Zeit) entspricht 15 Minuten, ein Intervall der Ordinatenachse etwa 10° der Temperaturdifferenz $t_L - t_S$, wo t_L die Temperatur der mit Luft gefüllten Röhre, t_S die des Schwefels bedeuten. In der ersten Kurve gehört der Ausschlag bei A zu dem Umwandlungspunkt im festen Schwefel, bei B zu dem Schmelzpunkte; bei C beobachtet man

ebenfalls einen Ausschlag, und zwar von der gleichen Schärfe wie bei den beiden andern. Bei den bei fallender Temperatur des Thermostaten aufgenommenen Kurven setzt gleichfalls der Punkt *C* ebenso deutlich ein wie der Erstarrungspunkt *B*. Der Umwandlungspunkt *A* fällt, andern Beobachtungen entsprechend, bei sinkender Temperatur fort, da die Rückverwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel nur langsam erfolgt.

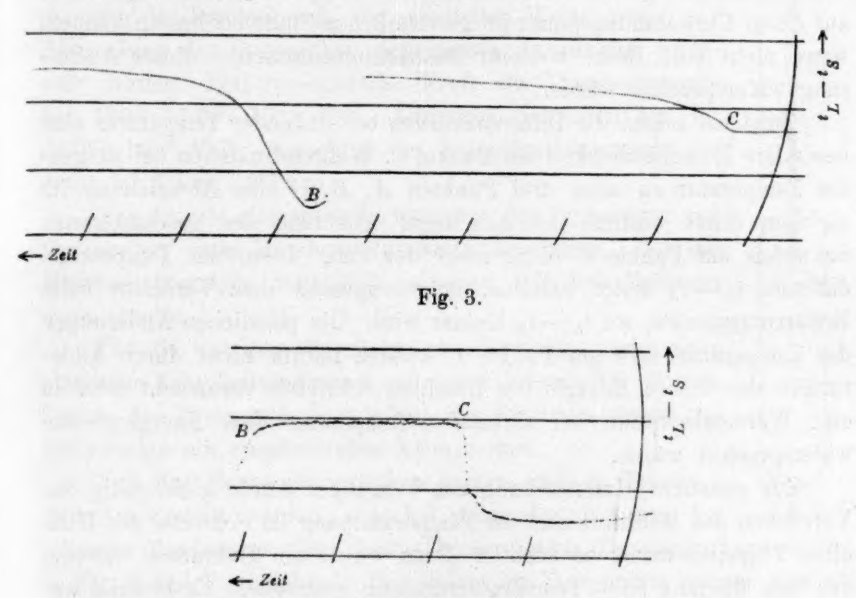


Fig. 3.

Fig. 4.

Eine auf Grund dieser Beobachtungen zu vermutende Schichtenbildung am Punkte *C*, welche der nach der **Gibbsschen** Phasenregel zu erwartenden Phasentrennung entsprechen würde, konnte auf folgende Weise ohne Schwierigkeit sichtbar gemacht werden: Man erhitzte in einem durchgerührten Flüssigkeitsbade ein Reagensglas mit Schwefel bis über die Temperatur, bei der jene plötzliche Änderung einzutreten pflegte. Bei gleichmässigem Abkühlen erschien im untern Teile des Schwefels ein nach oben gewölbter feiner **Meniskus**, der allmählich nach oben wanderte und dabei stets an Krümmung zunahm. Sehr scharf prägte sich die Erscheinung bei Abkühlung an freier Luft aus; nur ist, wohl infolge des schnellern Sinkens der Temperatur, der Meniskus nach unten konvex. Erhitzt man endlich in einem dickwandigen Glasrohre von nur etwa 2 mm lichter Weite geschmolzenen Schwefel im obern Teile beträchtlich höher, so bildet sich nach kurzer Zeit in

der Mitte ein scharfer Meniskus aus, der seine konkave Seite der untern, auf tieferer Temperatur befindlichen Schicht zukehrt. Lässt man nun durch schnelles Abkühlen den untern Teil erstarren, so schreitet die Kristallisation oft nur bis zur Grenze der beiden Schichten vor.

Aus dieser, einer Phasentrennung völlig analogen Erscheinung im Vereine mit der plötzlichen Änderung der Temperaturkurve würde man auf einen Umwandlungspunkt im gewöhnlichen Sinne schliessen können, wenn nicht eine Reihe weiterer Beobachtungstatsachen dieser Auffassung widersprechen würde.

Zunächst zeigen die Differenzkurven bei sinkender Temperatur eine besondere Eigentümlichkeit am Punkte C: Während nämlich bei steigender Temperatur an allen drei Punkten A, B, C eine Abweichung im gleichen Sinne eintritt, ist dies beim Abkühlen des geschmolzenen Schwefels am Punkte C nicht mehr der Fall. Denn die Temperaturdifferenz $t_L - t_S$ steigt daselbst, entgegengesetzt dem Verhalten beim Erstarrungspunkte, wo $t_L - t_S$ kleiner wird. Die plötzlichen Änderungen der Temperaturkurve am Punkte C können mithin nicht durch Änderungen der innern Energie des flüssigen Schwefels verursacht sein, da eine Wärmeabsorption bei sinkender Temperatur dem Energiegesetze widersprechen würde.

Zur genauern Untersuchung des Vorganges wurde gleichzeitig das Vorrücken des Meniskus und der Temperaturgang im Schwefel mit Hilfe eines Thermoelements beobachtet. Dazu wurde ein Thermostat benutzt, der eine überaus feine Temperaturregelung gestattete. Er bestand aus einem doppelwandigen Vakuumgefässe, das mit geschmolzenem Palmin gefüllt war; dieses wurde durch einen automatisch angetriebenen Ringrührer kräftig durchgerührt. Der Rührer war mit einer elektrischen Heizvorrichtung versehen, die durch passende Wahl des Heizstromes eine beliebige Einstellung des Temperaturganges erlaubte. In diesem Apparate konnte in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der registrierten Kurven festgestellt werden, dass in dem Augenblicke, wo der Meniskus bis in die Höhe der Lötstelle des Thermoelements gestiegen war, ein beträchtlich schnelleres Sinken der Temperatur eintrat, ohne dass zuvor eine wesentliche Verzögerung bemerkbar war. Bei Benutzung eines dünnen gläsernen Schutzrohres für das Thermoelement trat eine Verzerrung des Meniskus ein (siehe Fig. 5), wahrscheinlich infolge der Wärmekapazität des Röhrchens. Diese Verzerrung konnte durch Einführung eines nackten Elements aus nur 0·1 mm dicken Platin- und Platinrhodiumdrähten vermieden werden, mit dem dann auch die end-

gültigen Messungen ausgeführt wurden. Die Drähte des Elements befanden sich, bis auf ein je 3 cm langes Stück bei der Lötstelle, in sehr dünnen Glaskapillaren. Die kalten Lötstellen wurden auf der Temperatur des schmelzenden Eises gehalten. Die elektromotorische Kraft wurde mittels Kompensationsapparates und eines empfindlichen Spiegelgalvanometers gemessen. In derselben Anordnung eichte man das Thermoelement in der Nähe von 160° mit einem Normalthermometer der Reichsanstalt; die ermittelten Werte mögen zur Beurteilung der Genauigkeit der ganzen Anordnung mitgeteilt werden: Elektromotorische Kraft des Thermoelements bei 160°: $1{\cdot}097.10^{-3}$ Volt, Änderung derselben auf 1°: $0{\cdot}0079.10^{-3}$ Volt, Ausschlag des Spiegelgalvanometers für $0{\cdot}001.10^{-3}$ Volt: 9·2 mm.

Man konnte also noch Änderungen der Temperatur von Bruchteilen eines Hundertstelgrades wahrnehmen. Bei der Messung begnügte man sich indessen mit den Zehnteln eines Grades.

Für die mit dem Vorrücken des Meniskus verbundene plötzliche Zähigkeitsänderung gab das Vibrieren der dünnen Drähte des Thermoelements infolge der Erschütterungen des Rührwerkes ein empfindliches Kennzeichen.

Fig. 5.

Von den Beobachtungsreihen mögen zwei in Tabelle 1 und 2 mitgeteilt werden, eine bei steigender und eine bei fallender Temperatur. Die daraus konstruierten Temperaturkurven sind in Fig. 6 und 7 gezeichnet. Bei steigender Temperatur konnte man nie eine Schichtentrennung wahrnehmen, dagegen blieb, wenn die Drähte zu vibrieren aufhörten, auch die Temperatur nahezu konstant. In der Fig. 6 ist an dieser Stelle ein × gesetzt worden. Bei fallender Temperatur aber war eine deutliche Schichtentrennung zu sehen; die Stelle der Kurve, wo der Meniskus die Lötstelle des Thermoelements berührte, ist wiederum mit × bezeichnet und fällt fast genau mit dem scharfen Knick der Kurve zusammen.

In der Tabelle 3 sind die beobachteten Temperaturen angegeben, die bei steigendem Temperaturgange der konstanten Zone, bei fallendem dem Knick der Kurve zukommen.

Der bei sinkender Temperatur sich ergebende Mittelwert liegt also um mehr als 1° niedriger als der bei steigender Temperatur. Von der Geschwindigkeit des Ganges waren diese Werte dagegen, soweit beobachtet werden konnte, unabhängig. Indessen konnte folgende auffallende Tatsache festgestellt werden: Bereits an den registrierten Kurven

Tabelle 1.

Zeit		Thermokraft des Elements in 10^{-6} Volt	Temperatur in °C.	Temperaturänderung in Grad : Minute
0′	15″	1061	155·5	+ 2
	30	1066	156·0	3
	45	1071	156·7	3
1	0	1076	157·4	3
	15	1082	158·1	2
	30	1087	158·7	2
	45	1091	159·3	2
2	0	1096	159·9	3
	15	1101	160·6	2
	30	1105	161·1	+ 1
	45	1108	161·4	0
3	0	1109	161·5	+ 1
	15	1110	161·7	0
	30	1111	161·7	− 0·4
	45×	1110	161·6	− 0·4
4	0	1109	161·5	0
	15	1109	161·5	0
	30	1110	161·6	+ 1
	45	1112	161·9	2
5	0	1115	162·3	2
	15	1119	162·7	2
	30	1122	163·2	2
	45	1126	163·6	2
6	0	1130	164·2	2
	30	1139	165·3	+ 2
7	0	1147	166·4	

Fig. 6.

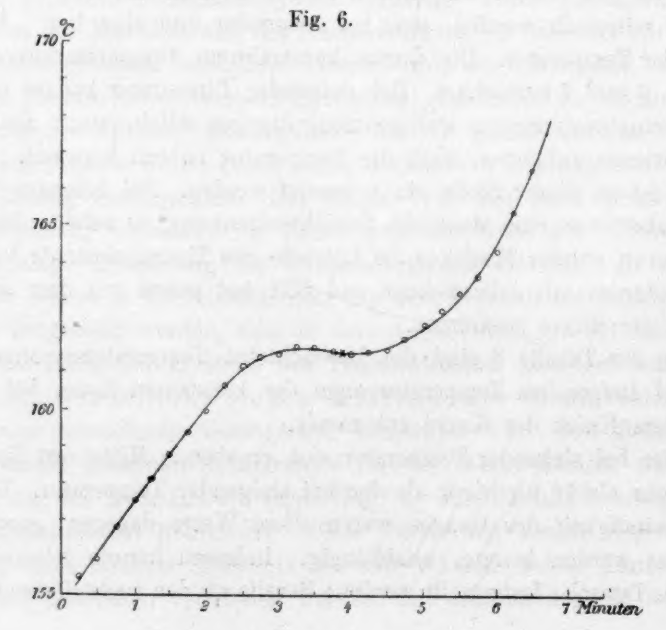


Tabelle 2.

Zeit		Thermokraft des Elements in 10^{-6} Volt	Temperatur in ° C.	Temperaturänderung in Grad : Minute
0′	0″	1157	167·6	— 2
	30	1149	166·6	2
1	0	1142	165·7	2
	30	1134	164·7	2
2	0	1127	163·8	2
	30	1119	162·8	2
3	0	1112	161·9	2
	15	1109	161·5	2
	30	1106	161·1	1
	45	1103	160·8	2
4	0	1100	160·4	2
	15	1096	159·9	2
	30×	1093	159·5	11
	45	1072	156·8	8
5	0	1057	154·9	4
	15	—	—	
	30	1040	152·8	2
	45	1037	152·4	2
6	0	1032	151·8	3
	15	1027	151·1	2
	30	1023	150·6	2
	45	1019	150·1	2
7	0	1015	149·6	— 2
	30	1007	148·6	

Tabelle 3.

Bei steigender Thermokraft	Temperatur ° C.	Bei sinkender Thermokraft	Temperatur ° C.
1111	161·8	1091	159·2
1098	160·1	1093	159·5
1109	161·5	1088	158·9
1098	160·1	1092·5	159·4
1098	160·1	1094	159·6
1097·5	160·1	1089	159·0
	Mittel 160·6°		Mittel 159·3°

160·0

hatte sich eine deutliche Abhängigkeit der Grösse des Ausschlages beim Punkte C von der Abkühlungsgeschwindigkeit, d. h. dem Abstande der Punkte B und C ergeben. Entsprechend zeigte sich bei unmittelbarer Beobachtung, dass der Meniskus um so schwerer zu sehen, und der ihn begleitende Temperaturabfall um so geringer war, je langsamer die Temperatur des Thermostaten fiel. Als aber der Temperaturgang bis auf 0·1° in der Minute verlangsamt wurde, ergab sich das überraschende Resultat, dass weder ein Meniskus, noch auch eine Unregelmässigkeit im Gange des Galvanometerausschlags beobachtet

werden konnte. Diese Beobachtung ist dafür ausschlaggebend, dass ein Umwandlungspunkt im gewöhnlichen Sinne nicht vorliegt.

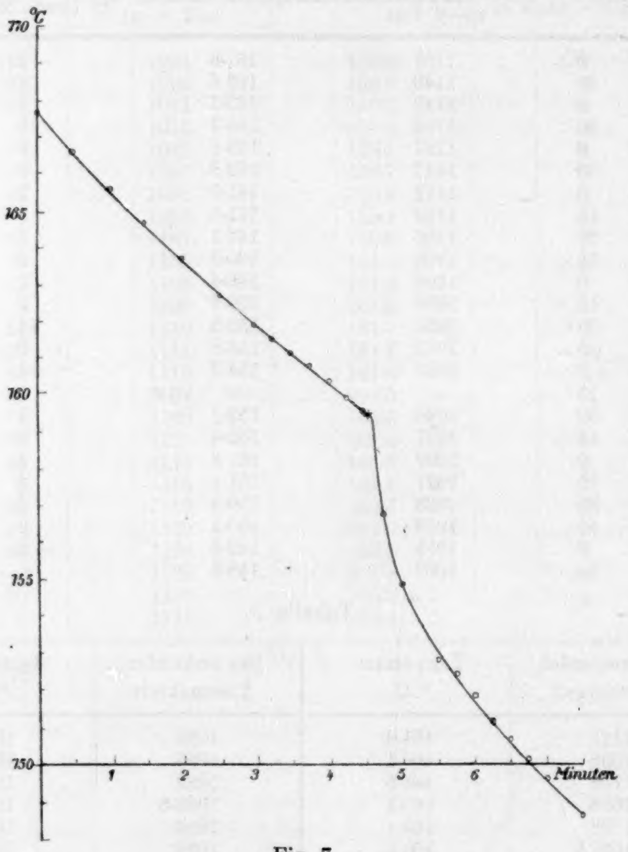


Fig. 7.

Alle diese Versuche fanden statt, ohne dass der Schwefel gerührt wurde, weil sich gezeigt hatte, dass eine Rührung im zähflüssigen Schwefel nicht wirksam und mit Störungen des Temperaturganges verbunden war. Bei einem Versuche wurden dem Schwefel einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, und dadurch bei kräftigem Rühren der flüssige Schwefel in zahllose kleine Tröpfchen zerteilt, so dass ein wirksames Rühren auch über 160° möglich war. Da man annehmen darf, dass die Schwefelsäure sich gegen den Schwefel chemisch indifferent verhält, sollte dadurch der Umwandlungsvorgang nicht beeinflusst werden. Indessen war bei diesen Versuchen auch bei schnellerm Sinken der Temperatur niemals eine Unstetigkeit in ihrem

Gange zu beobachten: Durch das Rühren scheint also der mit der Meniskusbildung verbundene Temperatursprung vollständig aufgehoben zu werden.

Dieses Ergebnis legt die Frage nahe, ob etwa blosse mechanische Vorgänge, z. B. Strömungen, die Ursache der Schichtenbildung sein konnten; dagegen spricht aber, dass kleine, im Schwefel suspendierte Partikel auch in der dünnflüssigen Schicht sich beträchtlich langsamer bewegen, als der Meniskus fortschreitet[1]. Ferner tritt der Meniskus nach dem auf Seite 117 geschilderten Versuche auch in Kapillaren auf, wo eine Strömung ausgeschlossen ist, und endlich behält er auch in einem schräg gehaltenen Rohre seine horizontale Lage bei, während er doch, falls durch Strömungen verursacht, eine ganz andere Gestalt annehmen müsste. Danach wird man die Schichtentrennung und den Temperatursprung auf wesentlich andere Ursachen zurückzuführen haben.

Obwohl die vorhandenen Beobachtungsdaten zu einer vollständigen Erklärung der beschriebenen Vorgänge nicht ausreichen, soll doch im folgenden ein Versuch, der Erklärung näher zu kommen, mitgeteilt werden, wobei es zunächst darauf ankam, die Möglichkeit einer solchen auf Grund der vorhandenen physikalisch-chemischen Anschauungen nachzuweisen.

Wir gehen von der Annahme aus, dass im flüssigen Schwefel zwei verschiedene Modifikationen (Polymere) vorhanden sind, zwischen denen sich ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht einstellt, und deren eine wesentlich durch den dünnflüssigen hellgelben, die andere durch den zähflüssigen dunkeln Zustand charakterisiert ist. Die Beobachtungen zeigen nun, dass unterhalb 160° die dünnflüssige hellere, oberhalb dagegen die zähflüssige dunklere im Überschuss ist, und dass dazwischen bei hinreichend kleinem Temperaturgange ein wenn auch sehr schnell, so doch eindeutig verlaufender Übergang stattfindet. Beide Polymere sind also im Gleichgewichtszustande des Systems bei jeder Temperatur als unbeschränkt ineinander löslich vorauszusetzen. Dies braucht jedoch nicht mehr der Fall zu sein, wenn die Flüssigkeit sich nicht im stabilen Zustande befindet. Derartige Abweichungen vom Gleichgewichtszustande treten bei einem Temperaturgange dann auf, wenn die Trägheit der Reaktion gegen diesen merklich wird. In diesem labilen Zustande entstehen im Schwefel bei 160° zwei, wenigstens bei

---

[1] Vgl. z. B. das wesentlich andere Verhalten von Schichten in Salzlösungen bei Sinding-Larsen, Ann. d. Physik **9**, 1186 (1902), besonders 1193.

sinkender Temperatur durch eine scharfe Grenze voneinander getrennte Schichten. Es ist nun erstens möglich, dass sie nicht vollständig ineinander löslich wären; dann läge eine wirkliche (labile) Phasentrennung vor. Eine einfache Überlegung zeigt, dass dann der Punkt C in unmittelbarer Nähe des kritischen Lösungspunktes beider Polymeren liegen muss. Unter der Voraussetzung, dass sie verschiedene Farbe haben, würde für diese Auffassung auch der äusserst geringe Farbenunterschied beider Phasen beim Umwandlungspunkte sprechen, da ja in der Nähe des kritischen Lösungspunktes ihre Konzentrationen als nur wenig voneinander verschieden betrachtet werden müssen. Es muss indessen dahingestellt bleiben, ob auch bei steigender Temperatur eine solche labile Phasentrennung auftritt, oder ob das Fehlen des Meniskus hier für eine unbeschränkte Löslichkeit beider Polymeren spricht.

Wir machen noch auf eine andere Erklärungsmöglichkeit der Erscheinung aufmerksam. Es ist nämlich nicht nötig, anzunehmen, dass die beiden Schichten ineinander beschränkt löslich sind; es würde genügen, wenn die Lösungsgeschwindigkeit von einem gewissen Temperaturgange an kleiner ist als die Umwandlungsgeschwindigkeit. Dann hätte man es nicht mit einer Phasentrennung zu tun.

In beiden Fällen würde der Temperatursturz schon durch eine Verschiedenheit der thermischen Eigenschaften beider Schichten genügend zu erklären sein. Auch das Fortbleiben jeder Unstetigkeit beim Rühren der Flüssigkeit lässt sich in beiden Fällen begreifen, im erstern durch Verhinderung des Auftretens des labilen Zustandes, im zweiten durch Vergrösserung der Lösungsgeschwindigkeit.

Unabhängig von diesen Hypothesen bleibt jedoch als wesentliches Ergebnis bestehen, erstens, dass in der Nähe von 160° beim flüssigen Schwefel Erscheinungen zu beobachten sind, welche wahrscheinlich durch eine Umwandlung einer Modifikation in eine andere erklärt werden müssen, dass aber anderseits diese beiden Modifikationen unter gewöhnlichen Umständen unbeschränkt ineinander löslich sind, und dass deshalb ein isothermer Umwandlungsvorgang (Umwandlungspunkt) für sie nicht besteht[1]).

---

[1]) In diesem wesentlichen Punkte gehen also unsere Beobachtungen über die des Herrn Smith hinaus.

Charlottenburg,
Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abtlg. II,
Dezember 1905.

Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.

(Dritte Mitteilung.)

Von

A. Schükarew und **Marie Tschuprowa.**

Weitere Untersuchungen in diesem Gebiete wurden von mir in Gemeinschaft von Fräulein Marie Tschuprowa ausgeführt, und zwar beschäftigten wir uns mit Gemischen von Isopentan und Äthyläther. Zuerst wurde das Gemisch aus gleichen Molekülen dieser beiden Stoffe untersucht. Die Präparate waren teils frühere, teils solche, welche genau dieselbe Siedetemperatur zeigten, wie die frühern. Als Erhitzungstemperatur wurde 235° gewählt, weil diese Temperatur als die van der Waalsschen Temperatur für den Äther angesehen werden muss; leider liegt sie etwas niedriger als dieselbe Temperatur für das Pentan.

Es wäre gewiss wünschenswert, ein solches Stoffpaar zu finden, dass beide dieselbe van der Waalssche Temperatur besitzen, um so unmittelbar die $\frac{a}{A}$-Grösse für das Gemisch und für beide Komponenten vergleichen zu können; doch ist uns dies bis jetzt noch nicht gelungen. Darum waren wir gezwungen, die Konzentrationen des Pentans und Äthers so zu wählen, dass sie unmittelbar miteinander vergleichbar waren.

Diese Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Isopentan. $Q'_M = 12880$

D	T	t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 22—235	$Q_M' - Q_M$	$\frac{a}{A}$
0·088	234·8	19·8	0·785	0·784	0·814	12020	860	700
	234·6	19·8	0·783					
0·111	236·8	21·2	0·777	0·776	0·650	11900	980	637
	234·4	21·3	0·774					
0·167	236·8	21·2	0·746	0·742	0·430	11380	1500	645
	236·9	21·2	0·740					
	236·9	22·0	0·740					
0·195	236·8	21·4	0·734	0·732	0·368	11220	1660	611
	236·8	21·0	0·730					
0·316	236·1	22·2	0·678	0·676	0·228	10370	2510	572
	236·0	22·6	0·674					
0·410	236·1	23·2	0·635	0·635	0·175	9740	3140	549
	236·3	22·9	0·634					

Äthyläther. $Q'_M = 12890$

D	T	t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 22—235	$Q'_M - Q_M$	$\frac{a}{A}$
0·088	237·6	21·9	0·781	0·775	0·840	12210	680	564
	237·4	21·5	0·775					
0·090	233·7	21·6	0·771					
0·114	237·5	22·1	0·767	0·765	0·649	12060	830	538
	236·3	22·7	0·762					
0·170	236·1	21·4	0·749	0·733	0·436	11550	1340	584
	237·1	23·0	0·725					
	236·9	22·1	0·725					
0·176	236·7	23·3	0·737	0·735	0·417	11580	1310	546
	236·7	23·3	0·733					
0·202	236·6	23·0	0·707	0·715	0·366	11270	1620	592
	231·7	22·4	0·725					
	231·7	22·8	0·712					
0·237	237·0	23·0	0·698	0·695	0·311	10950	1940	601
	236·0	23·8	0·693					
0·451	234·0	23·5	0·618	0·618	0·162	9740	3150	510
	234·7	23·2	0·618					
								562

$C_5H_{12} + C_4H_{10}O$. $Q'_M = 25770$

D	T	t'	C_k	C_k'	v_M	Q_M 22—235	$Q'_M - Q_M$	$\frac{a}{A}$
0·183	236·7	23·2	0·737	0·735	0·786	22840	2930	2300
	236·7	23·3	0·733					
0·225	233·7	22·9	0·725	0·724	0·648	22520	3250	2060
	234·0	22·8	0·723					
0·340	234·7	23·0	0·664	0·665	0·428	20680	5090	2176
	233·7	22·6	0·665					
0·398	235·8	22·3	0·640	0·641	0·366	19990	5780	2140
	235·1	23·4	0·642					
0·442	234·0	23·5	0·618	0·618	0·324	19220	6550	2120
	234·8	23·2	0·618					
								2160

Die Betrachtung dieser Tabellen zeigt, dass der Äther bei 235° eine genügende Konstanz der Grösse $\frac{a}{A}$ gibt; also kann man diese Temperatur als seine van der Waalssche Temperatur betrachten. Dieselbe Temperatur für das Isopentan liegt etwas höher.

Das Gemisch aus gleichen Molekülen beider Stoffe zeigt bei 235° ebenfalls eine ziemlich gute Konstanz der $\frac{a}{A}$-Grösse.

Folgende Tabelle gibt einen Vergleich der $Q'_M - Q_M = \varepsilon$-Grössen, also die Expansionswärmen für dieselben Konzentrationen der Stoffe und des Gemisches.

Pentan		Äther			Gemisch		
V_M	ε	v'_M	ε'	$\varepsilon + \varepsilon'$	v''_M	ε''	$\varepsilon'' - (\varepsilon + \varepsilon')$
0·814	860	0·840	680	1540	0·786	2930	1390
0·650	980	0·649	830	1810	0·648	3250	1440
0·430	1500	0·436	1340 }	2825	0·428	5090	2265
		0·417	1310 }				
0·368	1660	0·366	1620	3280	0·366	5780	2500
0·316	2510	0·311	1940	4450	0·324	6550	2100

Es bleibt also die innere Energie des Gemisches zweier konzentrierter Dämpfe der Summe der innern Energien der beiden Komponenten nicht gleich, wenn diese einzeln dasselbe Volumen besitzen, wie das Gemisch.

Die Differenz steigt mit der Konzentration. Sie ist positiv: also ist die Mischung beider Dämpfe mit einer Wärmeentwicklung verbunden.

Man kann den Vergleich auch etwas anders ausführen. Man kann die Grösse ε für solche Konzentrationen des Gemischs nehmen, bei welcher das Volumen des Gemisches gleich der Summe der Volumina der Komponenten wäre. Man bekommt dann folgende Tabelle, deren letzte zwei Kolonnen durch Interpolation berechnet sind.

Pentan		Äther		Summe		Gemisch	
v_M	ε	v_M'	ε'	$v'_M + v_M$	$\varepsilon + \varepsilon'$	v''_M	ε''
0·430	1500	0·428	1325	0·858	2825	0·858	2760
0·318	1660	0·366	1620	0·732	3280	0·732	3060
0·162	3150	0·175	3140	0·337	6290	0·337	6416

Wie man sehen kann, unterscheiden sich die Grössen ε'' von den Summen $\varepsilon + \varepsilon'$ nicht so viel, dass man sie nicht als gleich ansehen könnte. Daraus folgt, dass die innere Energie des Gemisches der Summe der innern Energien der Komponenten annähernd gleich ist, wenn das Volumen des Gemisches der Summe der Volumina der Komponenten gleich ist. Also ist die Mischungswärme beider Dämpfe der Summe ihrer Expansionswärmen in die gleichen Volumina gleich.

Moskau, Universität, September 1905.
Thermisches Laboratorium von Prof. Luginin.

Referate.

1. Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen von Ludwig Kunz (Drud. Ann. 14, 309. 1904). Die Erhitzung erfolgte im elektrischen Ofen, die Messung mit Hilfe des Eiskalorimeters. Apparate und Arbeitsweise werden ausführlich beschrieben. Die gefundenen Resultate, ausgedrückt in mittlern Grammkalorien, für die spezifische Wärme zwischen 0 und t^0 lassen sich durch die von 400—1300° gültige Formel:

$$s_0^t = -0{\cdot}0498 + 0{\cdot}9714.10^{-3}.t - 0{\cdot}7823.10^{-6}.t^2 + 0{\cdot}2236.10^{-9}.t^3$$

mit einem mittlern Fehler von $\pm 0{\cdot}002$ darstellen. Verf. berücksichtigt in der Diskussion der Ergebnisse auch die bereits vorhandenen Literaturangaben.

K. Drucker.

2. Eine Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers von G. van Dijk und J. Kunst (Drud. Ann. 14, 569. 1904). Eine kurze Mitteilung, die später vervollständigt werden soll. Nach Beschreibung der Methode werden 24 Einzelresultate mitgeteilt, deren Mittel der Wert $0{\cdot}011\,1823 \pm 0{\cdot}000\,0004$ ist. Die eingangs mitgeteilte Zusammenstellung älterer Daten ist nicht vollständig, insbesondere fehlt die wichtige Untersuchung von Richards, Collins und Heimrod (32, 321. 1900).

K. Drucker.

3. Über eine Methode, das spezifische Gewicht sehr verdünnter Lösungen zu bestimmen von G. Mie (Boltzmann-Festschr. 1904, 326). Es handelt sich um eine Verbesserung des Verfahrens von Kohlrausch und Hallwachs (Wied. Ann. 50, 118, 1903; 53, 15, 1894), derart, dass der Senkkörper im wesentlichen aus Wasser in dünner Glashülle besteht, wodurch gewisse Volumenkorrektionen an Bedeutung verlieren. Einzelheiten und notwendige Vorsichtsmassregeln müssen im Original nachgesehen werden. Die Wägungen wurden auf Hundertstel Milligramme genau ausgeführt. Eine Anwendung zur Bestimmung der Molarvolumina hochverdünnter Salzlösungen wird in Aussicht gestellt.

K. Drucker.

4. Über den Einfluss der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure—Wassergemischen von L. Grunmach (Boltzmann-Festschr. 1904, 460). Es wurden nach der Stimmgabelmethode (49, 624) die Oberflächenspannungen von Essigsäure—Wassergemischen ermittelt. Die ausführliche Angabe der Resultate soll an anderer Stelle erfolgen. Aus dem Vergleich mit den vorhandenen Viskositätsmessungen folgt die Bestätigung des schon aus andern Kapillaritätsbestimmungen bekannten Resultats, dass die Oberflächenspannung der Essigsäure—Wassergemische im Gegensatze zum spezifischen Volumen und der Fluidität kein Konzentrationsminimum hat.

K. Drucker.

Die
Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel.

Von

B. D. Steele, D. Sc., **D. McIntosh**, M. A., D. Sc. und
E. H. Archibald, M. A., Ph. D.[1]).

(Mit 23 Figuren im Text.)

Inhalt:

Teil I.

Die Dampfdrucke, Dichtigkeiten, Oberflächenenergien und Zähigkeiten der reinen Lösungsmittel.

Von

D. McIntosh und **B. D. Steele**.

Obgleich unsere Kenntnis der ionisierenden Kraft nichtwässeriger Lösungen während der letzten Jahre durch die Untersuchungen von Walden, Franklin, Kahlenberg und andern bedeutend vermehrt worden ist, haben die verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelwasserstoff wenig oder keine Aufmerksamkeit erweckt.

Gore[2]), der bei gewöhnlichen Temperaturen experimentierte, fand, dass Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sehr schlechte Leiter seien. Bleekrode[3]) stellte fest, dass Bromwasserstoff wenig leitet, während Hittorf[4]) diese Stoffe als Nichtleiter ansah.

---

[1]) Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London (A.) **205**, 99—167 (1905). Übersetzt von F. Jüttner.

[2]) Phil. Mag. (4) **29**, 54.

[3]) Pogg. Ann. **23**, 101.

[4]) Pogg. Ann. **3**, 161; **4**, 374.

In bezug auf ihr Verhalten als Lösungsmittel fand Skilling[1]), dass bei gewöhnlichen Temperaturen Schwefelwasserstoff Chlorkalium reichlich löst, aber dass diese Lösung ein Nichtleiter der Elektrizität ist.

Helbig und Fausti[2]) stellen fest, dass Zinnchlorid in Chlorwasserstoff löslich ist, aber dass diese Lösung auch ein Nichtleiter ist.

Da es uns sehr unwahrscheinlich schien, dass Schwefelwasserstoff, der dem Wasser in so vielen Beziehungen ähnlich ist, der dissociierenden Kraft beraubt sein sollte, so beschlossen wir, sein Lösungsvermögen systematisch zu untersuchen und gleichzeitig die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom, Jod und Phosphor zu prüfen.

Vorversuche.

Als Ergebnis unserer Vorversuche wurde gefunden, dass Wasser und alle gewöhnlichen Metallsalze, die untersucht wurden, in irgend einem der Lösungsmittel unlöslich oder sehr spärlich löslich sind.

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff sind in Schwefelwasserstoff reichlich löslich und letzterer in Bromwasserstoff.

Die Salze der organischen Ammoniumbasen sind in Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoff löslich, und die entstehenden Lösungen leiten den Strom. Gewisse Ammoniumsalze liefern auch sehr schwach leitende Lösungen. Zwei Metallsalze, Natriumacetat und Cyankalium, wurden zuerst für löslich gehalten, da durch ihren Zusatz zu dem Lösungsmittel seine Leitfähigkeit sich sehr erhöhte. Diese Tatsache beruht aber, wie seitdem gefunden wurde, auf der Abspaltung von Essigsäure, bzw. Blausäure aus diesen Salzen. Diese beiden Säuren sind in den genannten Lösungsmitteln löslich.

Ein Stoff, der sich in Phosphorwasserstoff auflöst und eine leitende Lösung gibt, wurde bisher nicht gefunden.

Es wurden einige vorläufige Messungen der Leitfähigkeit gemacht, und in jedem Falle verminderte sich die molekulare Leitfähigkeit bedeutend mit der Verdünnung, anstatt dass sie sich, wie in wässerigen Lösungen, vermehrte. Die Resultate dieser Messungen sind in Teil II angegeben, der einen ausführlichen Bericht über die Messungen der Löslichkeit und Leitfähigkeit enthält.

Nachdem wir dargetan hatten, dass die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom, Jod und Schwefel als leitende Lösungsmittel auftreten können, schritten wir zu der Messung der folgenden physikalischen

---

[1]) Americ. Chem. Journ. **26**, 383 (1901).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **1904**, 17.

Grössen jedes der reinen Stoffe:

1. Dampfdruckkurve;
2. Dichtigkeit und ihr Temperaturkoeffizient;
3. Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient;
4. Zähigkeit und ihr Temperaturkoeffizient.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind auf den folgenden Seiten beschrieben.

Herstellung der verflüssigten Gase.

Chlorwasserstoff wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reines Chlornatrium hergestellt. Das Gas wurde getrocknet, indem es durch zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure und hierauf durch ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid strich. Es wurde dann in ein Gefäss geleitet, welches mittels Kohlendioxyd und Äther unter vermindertem Druck auf —100° erhalten wurde. Bei dieser Temperatur verflüssigte sich das Gas schnell und bildete eine farblose, bewegliche Flüssigkeit. Diese wurde, bevor sie zu den Messungen benutzt wurde, noch einmal destilliert.

Der Bromwasserstoff wurde durch die Einwirkung von Brom auf in Wasser aufgeschwemmten roten Phosphor hergestellt. Spuren von Brom wurden entfernt, indem man das Gas durch einen dünnen Brei von amorphem Phosphor und eine gesättigte Lösung von Bromwasserstoff streichen liess. Das Gas wurde hierauf getrocknet, indem man es über eine ungefähr 40 cm lange Schicht von Phosphorsäureanhydrid leitete, und um andere Verunreinigungen als Wasserdampf zu entfernen, wurde es durch zwei U-förmige Röhren geleitet, die von festem Kohlendioxyd umgeben waren. In jeder der beiden Röhren sammelte sich bald eine kleine Menge verflüssigten Gases an. Das Gas brodelte durch diese Flüssigkeit, welche auf diese Weise einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Es wurde schliesslich in einem Gefäss kondensiert, welches von einer Mischung von Kohlendioxyd und Äther umgeben war.

Der Jodwasserstoff wurde durch Einwirkung von Jod und Wasser auf amorphen Phosphor hergestellt, in ganz ähnlicher Weise wie Bromwasserstoff, und ähnliche Mittel wurden angewandt, um ihn zu reinigen. Die Flüssigkeit war immer gefärbt, und sogar durch wiederholte Destillation konnte keine vollständige Farblosigkeit erzielt werden.

Der Schwefelwasserstoff wurde durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen erhalten. Das Gas wurde durch Wasser

gewaschen, durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet und mittels Kohlendioxyd und Äther kondensiert. Durch Destillation wurde es gereinigt.

Phosphorwasserstoff wurde durch Einwirkung von Kalilauge auf Phosphoniumjodid hergestellt. Er wurde mittels Phosphorsäureanhydrid getrocknet und in einem Gefäss kondensiert, das in flüssige Luft eingetaucht war.

Das Bad von konstanter Temperatur.

Das Bad von konstanter Temperatur bestand aus Äther, der in einem Vakuumgefäss enthalten war und durch flüssige Luft gekühlt wurde. Die Temperatur wurde durch ein Wasserstoffthermometer bei konstantem Volumen gemessen, ähnlich dem von Travers, Senter

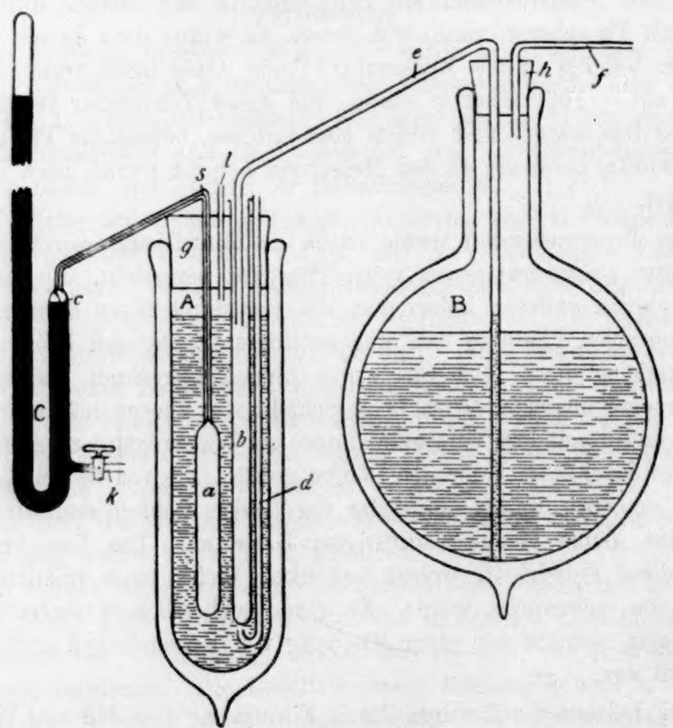


Fig. 1.

und Jaquerod[1]) beschriebenen. Die Einrichtung des Apparats ist in Fig. 1 dargestellt, in welcher *C* das Wasserstoffthermometer ist, *A* das grosse Vakuumgefäss mit dem Äther und *B* eine grosse Vakuumflasche mit flüssiger Luft. Das Gefäss *a* des Thermometers wurde mit dem

[1]) Phil. Trans. (A.) **200**, 105—180.

toten Raume des Manometers durch eine feine Kapillarröhre verbunden. Ein Quecksilberbehälter war mit dem Hahn *k* mittels Gummischlauchs verbunden, und durch Heben oder Senken dieses Behälters konnte das Quecksilber in dem toten Raume in gleiche Höhe mit dem Punkt *c* des Glases gebracht werden.

Das Volumen des Thermometergefässes und des toten Raumes wurde durch Kalibrierung mit Quecksilber sorgfältig bestimmt. Die Konstanten waren: das Volumen von:

1. Gefäss und Teil der Röhre innerhalb der Flüssigkeit = 17·480 ccm bei 0°;
2. Röhre von *s* bis zur Oberfläche des Äthers = 0·1358 ccm;
3. Toter Raum und Röhre bis zur Marke *s* = 0·5719 ccm.

Bei unsern Rechnungen nahmen wir an, dass die Durchschnittstemperatur des Abschnitts (2) ein Mittel zwischen der des Bades und der der Atmosphäre wäre; ein Fehler von einigen Graden in der Temperatur dieses Abschnitts ist ohne Einfluss auf die Badtemperaturen, die nur bis auf ein Zehntel eines Grades genau angegeben sind.

Das Vakuumgefäss *A* wurde durch einen grossen Gummistopfen verschlossen, in welchen Löcher gebohrt waren, um die Röhre des Thermometers, den Apparat mit dem verflüssigten Gase und die Röhren *b*, *d* und *l* hindurchzulassen.

Die geschlossene Röhre *b* hatte ungefähr 7 mm Durchmesser und war so lang, dass sie fast auf den Boden des Gefässes reichte. Die Röhre *d* war so gestellt, dass ihr offenes Ende unmittelbar unter die Röhre *b* kam.

Die grosse Vakuumflasche *B* war mit Röhren versehen, wie die Figur zeigt, so dass durch Hineinblasen in *f* flüssige Luft in das Rohr *b* getrieben werden konnte.

Um jede gewünschte Temperatur zwischen der des Zimmers und dem Schmelzpunkt des Äthers (— 117°) zu erhalten, wurde das Gefäss *A* mit Äther gefüllt und die Röhre *d* mit einem Luftgebläse verbunden, mittels dessen die Flüssigkeit beständig und gleichförmig gerührt wurde, während die Luft durch das Rohr *l*, das für diesen Zweck vorgesehen war, entwich.

Nachdem aus dem Manometer durch *k* das Quecksilber entfernt worden war, wurde der Äther dadurch abgekühlt, dass man flüssige Luft von *B* nach *b* blies, wo sie schnell verdampfte. Wenn die Temperatur des Bades eingestellt worden war, konnte sie so lange, als man wünschte, konstant gehalten werden, indem man flüssige Luft in kleinen Mengen nach *b* hineinblies.

Das Beschlagen der Wände des Vakuumgefässes *A* mit Wassertröpfchen wurde verhindert, indem man es in ein weites zylindrisches Glasgefäss stellte, das Phosphorsäureanhydrid enthielt.

Die Dampfdruckkurven.

Um den Dampfdruck zu messen, wurde eine Röhre, die die Flüssigkeit enthielt, in das Bad getaucht und gleichzeitig Beobachtungen der Temperatur und des entsprechenden Dampfdrucks angestellt.

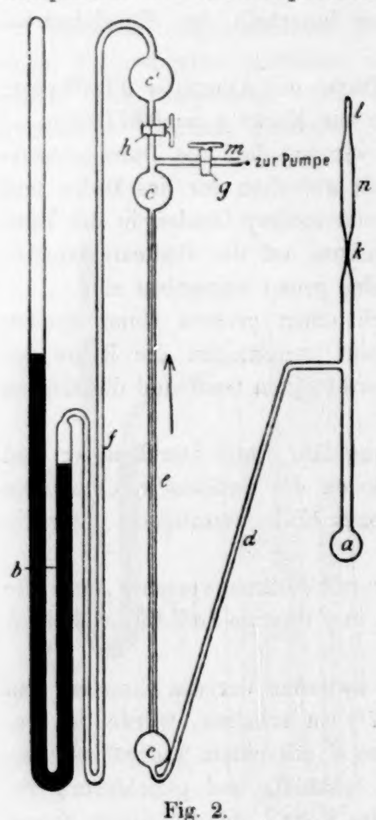


Fig. 2.

Diese einfache Einrichtung konnte bei Brom- und Jodwasserstoff wegen der Einwirkung dieser Gase auf das Quecksilber des Manometers nicht benutzt werden. Die Fehler, die aus dieser Einwirkung entstehen, wurden durch Benutzung einer besondern Gestalt des Apparats, die in Fig. 2 dargestellt ist, vermieden.

Um diesen Apparat anzuwenden, wurde die Röhre *m* mit der Pumpe verbunden, und der Kolben *a* wurde in das Bad von niederer Temperatur gestellt, worauf der ganze Apparat bis zu einem Druck von etwa 60 mm ausgepumpt und der Hahn *h* geschlossen wurde.

Der äussere Teil des Apparats wurde vollständig ausgepumpt und der Hahn *g* geschlossen. Ein Gefäss, welches das verflüssigte Gas enthielt, wurde dann an *n* mittels Gummischlauchs befestigt, die Stelle *l* innerhalb des Schlauchs durchgebrochen, und sobald eine genügende Menge Flüssigkeit in den Kolben *a* destilliert war, der Apparat bei *k* abgeschmolzen.

Bevor irgend welche Messungen angestellt wurden, wurde der Hahn *g* einige Augenblicke geöffnet und jede Spur von Luft dadurch aus der Röhre entfernt, dass man eine kleine Menge Flüssigkeit in die Pumpe verdunsten liess.

Das Bad wurde auf die niedrigste Temperatur abgekühlt, bei der Beobachtungen vorgenommen werden sollten, und der Hahn *h* geöffnet.

Da der Dampfdruck des Brom- und Jodwasserstoffs sogar bei den niedrigsten angewandten Temperaturen grösser als 60 mm war, ging eine Gaswelle aus c nach c' und pflanzte sich fort, bis der Druck in dem Manometer gleich dem Dampfdruck der Flüssigkeit wurde. Sobald der Druck aufhörte zu steigen, waren die Temperatur und der Druck eingestellt, und der Hahn h wurde unmittelbar darauf geschlossen. Die Temperatur wurde dann bis auf diejenige der nächsten Beobachtung erhöht und der Hahn h wieder geöffnet, bis der Druck in dem Manometer konstant wurde, worauf die Ablesungen wieder vorgenommen und der Hahn geschlossen wurde.

Auf diese Weise wurde eine Folge von Ablesungen erhalten, ohne dass der Wasserstoff, der durch die Einwirkung des Gases auf das Quecksilber des Manometers erzeugt wurde, seinen Weg in den Kolben a fand. Als Vorsichtsmassregel gegen Diffusion wurden die Kugeln c, c und die Kapillarröhre e eingeschoben, wobei der Hahn g nach jeder Beobachtung geöffnet und der Inhalt der Kugeln c und c' durch die Pumpe gesogen wurde.

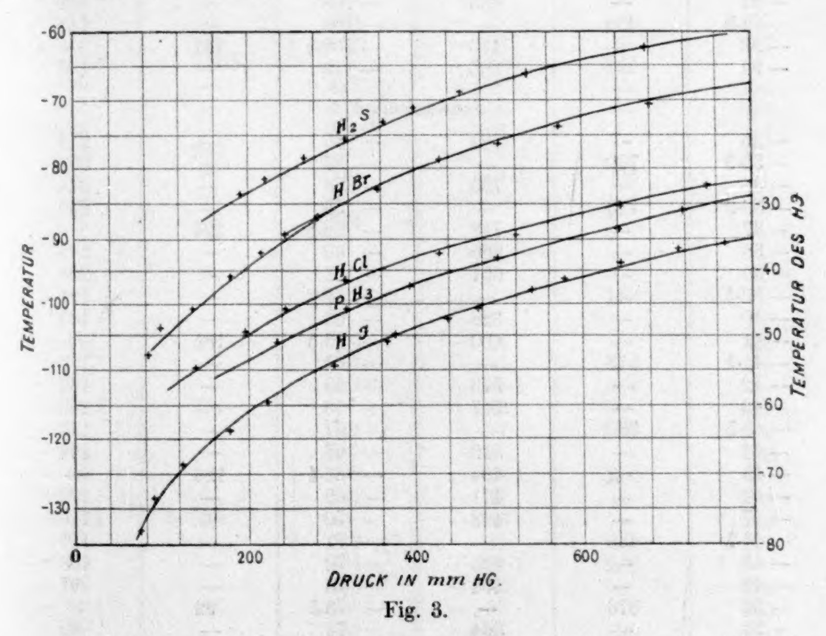


Fig. 3.

Die Bildung von Wasserstoff wurde dadurch auf ein Minimum beschränkt, dass man in dem Manometer eine kleine Menge Luft liess, die den Brom- (oder Jod-)wasserstoff hinderte, die Oberfläche des Quecksilbers zu erreichen, bis eine beträchtliche Zeit verflossen war.

Tabelle 1.

Temperatur	Dampfdruck		Temperatur	Dampfdruck	
° C.	*a* mm	*b* mm	° C.	*a* mm	*b* mm
		Chlorwasserstoff.			
— 80·0	—	896	— 95	—	363
— 80·5	868	—	— 96	—	343
— 81	—	851	— 97	—	323
— 82	—	808	— 97·2	316	—
— 83	—	764	— 98	—	304
— 83·2	748	—	— 99	—	287
— 84	—	718	— 100	—	270
— 85	—	673	— 101	—	254
— 85·9	648	—	— 101·3	245	—
— 86	—	632	— 102	—	238
— 87	—	594	— 103	—	225
— 88	—	557	— 104	—	210
— 89	—	552	— 104·5	198	—
— 89·8	522	—	— 105	—	196
— 90	—	493	— 106	—	184
— 91	—	463	— 107	—	173
— 92	—	435	— 108	—	162
— 92·9	430	—	— 109	—	149
— 93	—	410	— 109·9	141	—
— 94	—	385	— 110	—	138
		Jodwasserstoff.			
— 35	—	783	— 56	—	274
— 35·9	769	—	— 57	—	258
— 36	—	750	— 58	—	244
— 36·9	713	—	— 59	—	230
— 37	—	718	— 59·5	224	—
— 38	—	686	— 60	—	218
— 39	—	657	— 61	—	206
— 39·4	644	—	— 62	—	194
— 40	—	628	— 63	—	183
— 41	—	600	— 63·5	185	—
— 41·7	578	—	— 64	—	173
— 42	—	573	— 65	—	162
— 43	—	547	— 66	—	152
— 43·5	530	—	— 67	—	143
— 44	—	519	— 68	—	134
— 45	—	494	— 68·4	126	—
— 46	—	471	— 69	—	126
— 47	—	448	— 70	—	118
— 47·7	438	—	— 71	—	111
— 48	—	425	— 72	—	103
— 49	—	404	— 73	—	97
— 50	376	—	— 73·5	92	—
— 51	—	364	— 74	—	90
— 52	—	343	— 75	—	84
— 53	—	325	— 76	—	79
— 54	—	307	— 77	—	73
— 54·8	303	—	— 77·9	74	—
— 55	—	289	— 78	—	70

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Temperatur ° C.	Dampfdruck *a* mm	Dampfdruck *b* mm	Temperatur ° C.	Dampfdruck *a* mm	Dampfdruck *b* mm
		Bromwasserstoff.			
— 65	—	—	— 87	—	283
— 66	—	891	— 87·1	284	—
— 67	—	835	— 88	—	266
— 68	—	785	— 89	—	259
— 68·4	775	—	— 89·3	245	—
— 69	—	743	— 90	—	247
— 70	—	704	— 91	—	239
— 70·7	682	—	— 92	—	222
— 71	—	671	— 92·8	214	—
— 72	—	635	— 93	—	214
— 73	—	609	— 94	—	204
— 74	575	—	— 95	—	195
— 75	—	546	— 96	—	187
— 76	—	519	— 96·3	185	—
— 76·7	501	—	— 97	—	177
— 77	—	483	— 98	—	167
— 78	—	468	— 99	—	157
— 79	—	445	— 100	—	147
— 79·3	431·5	—	— 100·7	142	—
— 80	—	423	— 101	—	136
— 81	—	402	— 102	—	125
— 82	—	381	— 103	—	114
— 83	357	—	— 104	—	102
— 84	—	340	— 104·2	96	—
— 85	—	321	— 105	—	90
— 86	—	302			
		Schwefelwasserstoff.			
— 60	—	770	— 74	—	345
— 61	—	724	— 75	—	326
— 62	—	682	— 75·6	314	—
— 62·2	676	—	— 76	—	309
— 63	—	644	— 77	—	292
— 64	—	607	— 78	—	276
— 65	—	573	— 78·4	270	—
— 66	—	541	— 79	—	261
— 66·1	538	—	— 80	—	246
— 67	—	513	— 81	—	232
— 68	—	484	— 81·7	220	—
— 69	—	458	— 82	—	218
— 69·1	456	—	— 83	—	205
— 70	—	432	— 84	193	—
— 71	—	409	— 85	—	181
— 71·6	400	—	— 86	—	169
— 72	—	384	— 87	—	158
— 73	—	364	— 88	—	148

Tabelle 1 (Schluss).

Temperatur °C.	Dampfdruck *a* mm	Dampfdruck *b* mm	Temperatur °C.	Dampfdruck *a* mm	Dampfdruck *b* mm
		Phosphorwasserstoff.			
— 86	—	770	— 97	—	403
— 86·6	719	—	— 97·7	393	—
— 87	—	716	— 98	—	382
— 88	—	668	— 99	—	362
— 88·6	644	—	— 100	—	342
— 89	—	630	— 101	—	324
— 90	—	595	— 101·2	319	—
— 91	—	563	— 102	—	305
— 92	—	531	— 103	—	287
— 93	—	503	— 104	—	269
— 93·1	498	—	— 105	—	253
— 94	—	473	— 105·9	237	—
— 95	—	448	— 106	—	235
— 96	—	425			

Tabelle 2.

		HCl	*HBr*	*HJ*	H_2S	PH_3
Schmelzpunkt	[1])	—	— 86	— 50·8	—	—
	[2])	— 111·1	— 88·5	— 50·8	—	—
	[3])	— 111·3	— 86·1	— 51·5	— 82·9	—
	[4])	—	—	—	—	—
Siedepunkt	[1])	— 82·9	— 68·7	— 35·7	— 60·2	— 86·4
	[2])	— 83·7	— 64·9	— 34·1	—	—
	[3])	— 83·1	— 68·1	— 36·7	— 60·4	—
	[4])	—	—	—	—	— 85

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die die experimentellen (*a*) und die interpolierten (*b*) Werte des Dampfdrucks für jedes der flüssigen Gase enthält.

Bei Brom- und Jodwasserstoff sind die Messungen beträchtlich bis unter den Schmelzpunkt fortgesetzt worden, und die Dampfdruckkurven sowohl für den festen wie für den flüssigen Stoff sind in Fig. 3 gegeben. Man wird bemerken, dass der Wechsel in der Krümmung bei dem Schmelzpunkt sowohl für Brom- als auch für Jodwasserstoff sehr gering ist.

Die Schmelz- und Siedepunkte, die von uns für die reinen Stoffe gefunden wurden, sind in Tabelle 2 gegeben, zusammen mit neuern Messungen anderer Beobachter.

[1]) McIntosh und Steele.

[2]) Estreicher, Diese Zeitschr. **20**, 605 (1896).

[3]) Ladenburg und Krügel, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 637 (1900).

[4]) Olszewski, Monatshefte für Chemie **7**, 371.

Verdampfungswärmen.

Clausius hat gezeigt, dass die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit aus folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{PW}{RT^2},$$

in welcher $\frac{dp}{dT}$ die Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur darstellt, P den Druck, T die absolute Temperatur, R die Konstante der Gasgleichung und W die latente Verdampfungswärme eines Grammmoleküls der Flüssigkeit.

Die Werte von W bei einem Druck von 760 mm, aus unsern Dampfdruckkurven berechnet, sind

für Chlorwasserstoff	$14 \cdot 8 . 10^{10}$ Erg	für Schwefelwasserstoff	$19 \cdot 3 . 10^{10}$ Erg
Bromwasserstoff	17·4 „ „	Phosphorwasserstoff	17·2 „ „
Jodwasserstoff	20·7 „ „		

Wir können keine Angabe einer direkten Bestimmung von W für diese Stoffe auffinden.

Die Messung der Dichtigkeit.

Der Apparat (Fig. 4), der für diese Messungen benutzt wurde, bestand aus einem Kolben mit einer graduierten Kapillarröhre, mit welcher ein Zweiweghahn c verbunden war. Der Kolben hatte einen Inhalt von ungefähr 1·5 ccm, und sein Volumen und das jedes Teils der Röhre war durch Kalibrierung mit Quecksilber genau bestimmt worden. Nachdem das Rohr a mit der Pumpe verbunden und der Apparat ausgepumpt worden war, wurde er in das Bad von konstanter Temperatur getaucht. Das Rohr b wurde dann mit einem Gefäss verbunden, welches das verflüssigte Gas enthielt, das in den Kolben destilliert wurde, bis sowohl der Kolben als auch die Röhre vollständig gefüllt waren. Darauf drehte man den Hahn und liess die Flüssigkeit in die Pumpe verdunsten, bis der Meniskus zu einer bestimmten Stellung in der Röhre gekommen war, wenn der Hahn so gestellt war, dass er alle Röhren trennte. Um die Volumina zu erhalten, die durch ein konstantes Gewicht der Lösung eingenommen wurden, war es nur nötig, die Stellung des Meniskus bei verschiedenen Temperaturen abzulesen.

Das Gewicht der Flüssigkeit wurde dadurch erhalten, dass man mit dem Rohr b eine gewogene Reihe von Geisslerschen Kolben mit Kalilauge verband.

Beim Öffnen des Hahns und Erhöhung der Temperatur des Bades verdampfte die Flüssigkeit, und das Gas wurde in den Kolben absorbiert und gewogen.

Um die Pottaschelösung zu hindern zurückzusteigen, wurde etwas Quecksilber in den ersten Kolben gebracht. Die kleine Menge Gas, die in dem Apparat zurückblieb, wurde schliesslich durch a ausgepumpt und gemessen.

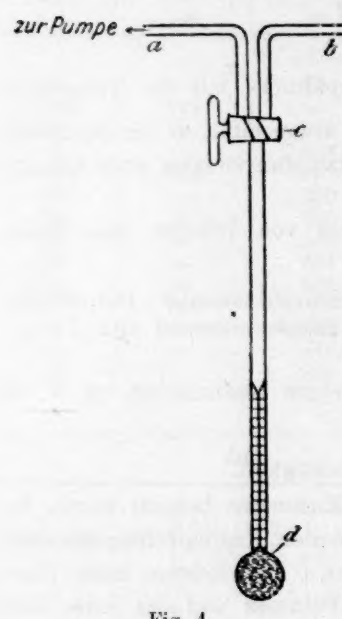


Fig. 4.

Die Zahlen, die durch die vorhergehende Methode erhalten wurden, sind bei Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff kontrolliert worden, indem man jeden der Körper in einen dickwandigen Kolben von bekanntem Volumen destillierte und diesen zuschmolz. Nachdem der Kolben, der die Flüssigkeit enthielt, gewogen worden war, wurde er abgekühlt, die Röhre zerbrochen und der leere Kolben und die Röhre wieder gewogen.

Die so erhaltenen Dichtigkeiten stimmten bis zur dritten Dezimalstelle mit denen überein, die bei derselben Temperatur durch die erste Methode erhalten waren.

In dem Falle des Phosphorwasserstoffs wurde die Dichtigkeit nach der zweiten Methode und der Temperaturkoeffizient nach der ersten Methode bestimmt.

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 3 gegeben, in welcher D' den experimentellen und D den interpolierten Wert der Dichtigkeit darstellt. Die Dichtigkeit ist in jedem Falle eine lineare Funktion der Temperatur und ist durch die Beziehung:

$$D_{T'} = D_T[1 + a(T - T')]$$

gegeben, in der T und T' den Siedepunkt und die Beobachtungstemperatur bedeuten, beide in absoluter Zählung, während D_T und $D_{T'}$ die korrespondierenden Dichtigkeiten sind.

Die Werte des Koeffizienten a für die verschiedenen Stoffe sind in folgender Tabelle enthalten:

HCl	$D_{T'} = 1{\cdot}187\,[1 + 0{\cdot}00268\ (T - T')]$
HBr	$D_{T'} = 2{\cdot}157\,[1 + 0{\cdot}0041\ (T - T')]$
HJ	$D_{T'} = 2{\cdot}799\,[1 + 0{\cdot}0043\ [T - T')]$
H_2S	$D_{T'} = 0{\cdot}964\,[1 + 0{\cdot}00169\ (T - T')]$
PH_3	$D_{T'} = 0{\cdot}744\,[1 + 0{\cdot}0008\ (T - T')]$

Kopp hat gezeigt, dass das Molekularvolumen einer Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt eine additive Eigenschaft ist, da es der Summe der

Atomvolumina der zusammensetzenden Elemente gleich ist. Gewisse Elemente jedoch, wie Sauerstoff, scheinen zwei Werte für das Atomvolumen zu besitzen, die von der Natur der Bindung des Sauerstoffs mit den andern Atomen in dem Molekül abhängen.

Tabelle 3. Dichtigkeiten.

T (abs.)	D	D'	T (abs.)	D	D'
		Chlorwasserstoff.			
164·0	1·257	—	180	1·213	—
166	1·251	—	180·1	—	1·2127
168	1·246	—	182	1·207	—
168·5	—	1·2438	183·2	—	1·2038
170	1·240	—	184	1·201	—
171·8	—	1·2347	186	1·196	—
172	1·234	—	187·2	—	1·1937
174	1·229	—	188	1·190	—
175·8	—	1·2242	189·9	—	1·1842
176	1·224	—	190	1·185	—
178	1·218	—	192	1·179	—
		Bromwasserstoff.			
182	2·245	—	195·3	—	2·1932
184	2·237	—	196	2·191	—
184·7	—	2.2337	198	2·183	—
186·0	—	2.2286	198·2	—	2·1823
186	2·229	—	200	2·176	—
188	2·222	—	200·4	—	2·1742
190	2·214	—	202	2·168	—
192	2·206	—	203·8	—	2·1600
193·3	—	2·2047	204	2·160	—
194	2·199	—			
		Jodwasserstoff.			
222	2·863	—	232	2·822	—
223·3	—	2·8600	232·9	—	2·819
224	2·855	—	234	2·813	—
224·9	—	2·8496	236	2·805	—
226	2·847	—	236·3	—	2·8034
227·0	—	2·8412	238	2·796	—
228	2·838	—	240	2·787	—
229·3	—	2·8330	240·4	—	2·7862
230	2·830	—	242	2·779	—
		Schwefelwasserstoff.			
190	1·004	—	201·5	—	0·9846
191·3	—	1·0019	202	0·984	—
192	1·001	—	203·9	—	0·9806
194	0·998	—	204	0·980	—
194·6	—	0·9968	206	0·976	—
196	0·994	—	206·9	—	0·9759
197·4	—	0·9925	208	0·973	—
198	0·991	—	210	0·970	—
199·7	—	0·9875	210·8	—	0·9692
200	0·987	—	212	0·967	—

T (abs)	D	D'	T (abs.)	D	D'
		Phosphorwasserstoff.			
166	0·761	—	180	0·750	—
167·1	—	0·7604	182	0·748	—
168	0·760	—	184	0·747	—
170	0·758	—	184·4	—	0·7465
171·8	—	0·7560	186	0·745	—
172	0·756	—	186·5	—	0·7448
174	0·755	—	188	0·743	—
175	—	0·7534	190	0·742	—
176	0·753	—	192	0·740	—
178	0·751	—	192·8	—	0·7392
179·9	—	0·7504	194	0·739	—

Es ist auch gezeigt worden, dass bei den Elementen Chlor, Brom und Schwefel die Atomvolumina, die aus der Dichte ihrer Verbindungen berechnet wurden, dieselben sind wie diejenigen, die aus den Dichten der reinen Elemente erhalten wurden. Wir haben die Atomvolumina der Elemente Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor aus den Dichtigkeiten ihrer bezüglichen Wasserstoffverbindungen berechnet, um zu sehen, wie die so erhaltenen Werte mit den von Kopp und andern angegebenen übereinstimmen.

Die Resultate dieser Rechnungen sind in Tabelle 4 gegeben, welche D, die Dichtigkeiten der Verbindungen bei ihren bezüglichen Siedepunkten, das Molekularvolumen M/D und das Atomvolumen A' der Halogenelemente enthält.

Tabelle 4.
Molekularvolumina beim Siedepunkt.

Substanz	D	M/D	A'	A Kopp usw.	A_h
HCl	1·185	30·8	25·3	22·8	8·0
HBr	2·158	37·4	31·9	27·9	9·5
HJ	2·799	45·7	40·2	37·8	7·9
H_2S	0·964	35·2	24·2	22·6	6·3
H_3P	0·743	45·7	29·2	{21·9[1] {26·0[2]	8·0 6·6

Die Werte dieser sind durchweg höher als diejenigen von Kopp, die unter A in der fünften Kolonne gegeben sind. Es ist möglich, dass diese Verschiedenheit auf einer Veränderung in dem Atomvolumen des Wasserstoffs beruht, welches entsprechend aus jeder Verbindung berechnet worden war, indem man die Zahlen der fünften Reihe von denen der dritten abzog.

[1]) Masson. [2]) Thorpe.

Die so für A erhaltenen Werte sind in der letzten Reihe wiedergegeben und sind gleichförmig höher als 5·5, die Zahl, welche das Studium der organischen Verbindungen ergab. Vielleicht liegt dies daran, dass die reduzierten Temperaturen von HCl (0·585), HBr (0·56), HJ (0·56), H_2S (0·57) von dem Werte 0·667[1]) ziemlich entfernt liegen.

Die Molekularoberflächenenergien.

Die Molekularoberflächenenergien wurden nach Ramsay und Shields' Methode gemessen, die etwas verändert wurde, damit die Messungen bei niedrigen Temperaturen gemacht werden konnten. Der Apparat (Fig. 5) bestand aus einem Rohr b von 6 cm Länge und 1·3 cm Durchmesser, das mit einem kleinen Seitenrohr d versehen und durch eine lange Röhre a mit einem Zweiweghahn verbunden war.

Eine kleine, sehr genau kalibrierte Glasskala wurde innerhalb b sorgfältig befestigt. Die Kapillarröhre c wurde an ein langes Rohr g in der von Ramsay und Shields beschriebenen Weise angeschmolzen. Das Rohr g, welches ein Stück weichen Eisens, i, einschloss, war so gewählt, dass es sich in a leicht und glatt verschieben liess. Es wurde durch die beiden gläsernen Haken e und f festgehalten, die so angebracht waren, dass, wenn f auf e ruhte, das untere Ende der Kapillarröhre sich einige Millimeter unter der Skala befand.

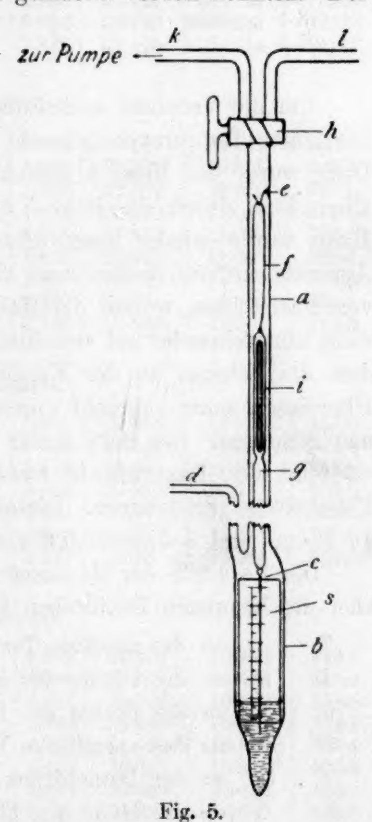


Fig. 5.

An der Kapillarröhre war vorher ein Zeichen eingeätzt worden, und bei den Messungen wurde die Stellung der Röhre g mittels eines Elektromagneten geregelt, so dass dieses Zeichen immer mit dem Meniskus innerhalb der Kapillarröhre zusammenfiel. Der Radius der Kapillarröhre nahe dem geätzten Zeichen wurde dadurch bestimmt, dass

[1]) Siehe Guldberg, Diese Zeitschr. 5, 374 (1890).

man etwas reinen Äther in den Apparat brachte und die Höhe der Flüssigkeitssäule mass, wenn die Kapillarröhre sich in verschiedenen Stellungen befand. Der Radius konnte dann aus Ramsay und Shields' Werten für die Oberflächenenergie des Äthers berechnet werden. Folgende Werte wurden gefunden.

Stellung des Meniskus	Höhe der Äthersäule	Radius in cm
An der Marke	34·28 mm	0·013767
1·9 mm unter der Marke	34·29	0·013763
0·4 „ „ „ „	34·32	0·013751
1·1 „ über „ „	34·31	0·013755
7·5 „ „ „ „	34·57	0·013652

Um die Versuche auszuführen, wurde der Apparat in das Bad von konstanter Temperatur gebracht und durch das Rohr *k* ausgepumpt. Dann wurde der Hahn *h* gedreht und die zu messende Flüssigkeit im Überschuss durch das Rohr *l* durch Destillation hineingebracht. Der Hahn wurde wieder umgedreht und alle Spuren von Luft aus dem Apparate entfernt, indem man einen Teil der Flüssigkeit in die Pumpe verdunsten liess, worauf der Hahn geschlossen wurde. Das Bad wurde dann hintereinander auf verschiedenen Temperaturen erhalten, und nachdem das Zeichen an der Kapillarröhre vorerst mit dem Meniskus in Übereinstimmung gebracht worden war, wurde die Flüssigkeitssäule genau gemessen. Das Rohr *d* war mit einem Manometer verbunden, und während des Experiments wurden Messungen des Dampfdrucks der Flüssigkeit vorgenommen. Dieses Rohr wurde während der Messungen an Brom- und Jodwasserstoff entfernt.

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 5 enthalten, in welcher die benutzten Buchstaben folgende Bedeutung haben:

T = die absolute Temperatur;
D = die Dichte der Flüssigkeit;
σ = die Dichte des Dampfes;
V = das spezifische Volumen der Flüssigkeit;
P = der Dampfdruck der Flüssigkeit;
h = die Höhe der Flüssigkeitssäule;
γ = die Oberflächenspannung in Dynen pro cm
$= \frac{1}{2}\, rgh\,(D - \sigma)$;
$\gamma(MV)^{2/3}$ = die Molekularoberflächenenergie in Ergs;
g = die Konstante der Schwere;
M = das Molekulargewicht der Flüssigkeit.

Tabelle 5.

T (abs.)	D	σ	$D-\sigma$	P mm	h ccm	γ	$(MV)^{2/3}$	$\gamma(MV)^{2/3}$
				Chlorwasserstoffsäure.				
163·1	[1·2530]	0·00051	1·2525	141	3·303	27·874	9·4600	263·68
168·5	1·2438	0·00069	1·2431	198	3·214	26·912	9·5073	255·87
171·7	1·2347	0·00083	1·2339	245	3·152	26·251	9·5537	250·80
175·8	1·2242	0·00105	1·2232	316	3·094	25·477	9·6080	244·78
180·1	1·2127	0·00139	1·2113	430	3·033	24·718	9·6690	239·00
183·2	1·2038	0·00167	1·2021	522	2·974	24·046	9·7167	233·65
187·2	1·1937	0·00202	1·1917	648	2·936	23·467	9·7725	229·30
189·9	1·1842	0·00230	1·1819	748	2·866	22·760	9·8233	223·57
192·6	1·1770	0·00263	1·1744	868	2·838	22·409	9·8634	221·03
				Bromwasserstoffsäure.				
181·8	[2·2400]	0·0015	2·2385	210	2·015	30·191	10·932	330·1
184·7	2·2337	0·0018	2·2319	250	1·990	29·728	10·953	325·6
186·1	2·2286	0·0019	2·2267	275	1·958	29·182	10·970	320·1
188·9	[2·2185]	0·0023	2·2158	327	1·926	28·570	11·014	314·6
193·4	2·2047	0·0028	2·2019	410	1·887	27·812	11·049	307·30
195·3	2·1932	0·0031	2·1901	430	1·830	27·019	11·087	299·6
198·2	2·1823	0·0035	2·1788	525	1·800	26·440	11·124	294·8
200·5	2·1742	0·0039	2·1703	600	1·790	26·201	11·152	292·2
203·9	2·1600	0·0047	2·1553	730	1·740	25·399	11·201	284·5
				Jodwasserstoffsäure.				
225·3	2·8523	0·0039	2·849	420	1·511	29·06	12·63	367·0
227·1	2·8401	0·0042	2·836	460	1·496	28·64	12·67	362·8
229·3	2·835	0·0045	2·831	503	1·479	28·26	12·69	358·6
230·9	2·829	0·0048	2·824	558	1·467	27·97	12·71	355·5
232·9	2·820	0·0053	2·815	595	1·451	27·57	12·73	351·0
235·0	2·812	0·0057	2·806	655	1·440	27·27	12·76	348·0
236·5	2·806	0·0061	2·800	700	1·427	26·96	12·78	344·6
				Schwefelwasserstoff.				
189·0	[1·006]	0·00055	1·006	192	4·962	33·418	10·458	349·5
191·3	1·002	0·00063	1·001	219	4·996	32·902	10·495	345·3
194·6	0·997	0·00076	0·996	269	4·816	32·126	10·522	338·0
197·4	0·992	0·00086	0·992	313	4·765	31·645	10·557	334·1
199·7	0·987	0·00098	0·986	363	4·695	31·020	10·584	328·3
201·5	0·985	0·00107	0·984	399	4·676	30·813	10·604	326·6
203·9	0·9806	0·00122	0·979	454	4·642	30·448	10·639	324·7
206·9	0·9759	0·00142	0·975	536	4·540	29·631	10·669	316·7
210·8	0·9692	0·00175	0·968	674	4·442	28·783	10·720	308·6
				Phosphorwasserstoff.				
167·1	0·760	0·00079	0·7592	237	4·484	22·783	12·605	287·2
171·8	0·756	0·00101	0·7550	319	4·372	22·095	12·654	279·6
175·4	0·753	0·00122	0·7522	393	4·282	21·553	12·683	273·4
179·9	0·746	0·00151	0·7450	498	4·171	20·798	12·761	265·4

Die vorhergehenden Resultate sind in Fig. 6 graphisch dargestellt, in welcher die Molekularoberflächenenergien in ihrer Abhängigkeit von der absoluten Temperatur aufgetragen sind.

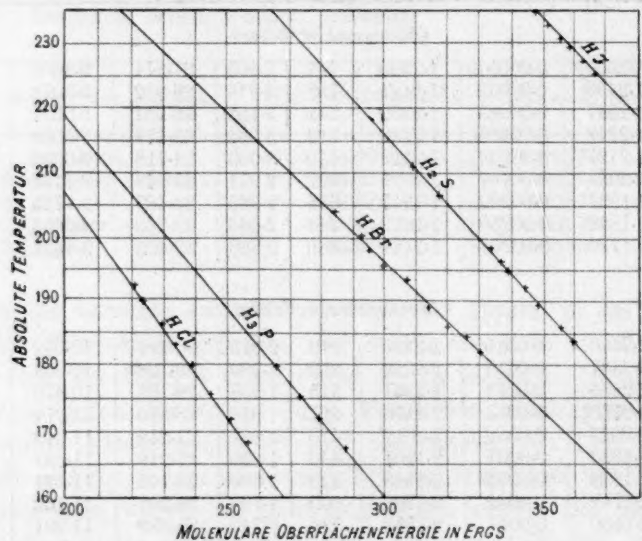


Fig. 6.

Der Bereich der Temperatur, in dem Messungen angestellt wurden, war klein, und bei jedem Stoffe scheint die Kurve eine gerade Linie zu sein.

Die Temperaturkoeffizienten $\frac{d}{dt}\gamma(MV)^{2/3}$ sind in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6.

Substanz	Temperaturgebiet	$\frac{d}{dt}\gamma(MV)^{2/3}$
HJ	225—236	1·99
HBr	181—204	2·03
H_2S	189—211	1·91
H_3P	167—180	1·70
HCl	159—192	1·47

Nach Eötvös ist der Durchschnittswert dieses Koeffizienten 2·27. Nach den Experimenten von Ramsay und Shields ist er 2·12, während Baly und Donnan gefunden haben, dass die verflüssigten Gase Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd Werte geben, die sehr nahe an 2 grenzen, und diese Zahl ist auch von uns für die drei Stoffe Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoff gefunden worden.

Ramsay und Shields haben gezeigt, dass für normale Flüssigkeiten die Beziehung zwischen Molekularoberflächenenergie und Temperatur durch die Gleichung:

$$\gamma(MV)^{2/3} = 2{\cdot}12\,(t - d)$$

gegeben ist, in welcher t die von dem kritischen Punkte aus gemessene Temperatur bedeutet, und d eine kleine Konstante ist.

Aus dieser Gleichung folgt, dass die Oberflächenenergie bei einer Temperatur von d Graden unter dem kritischen Punkt verschwindet, und daher die Kurve für eine normale Flüssigkeit, falls eine solche vorliegt, die Temperaturachse bei diesem Punkte schneiden könnte.

Dies ist der Fall bei Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoff, für welche, wie aus Tabelle 7 ersichtlich, der Wert von d 16·3, 15·7, bzw. 0·2 ist.

Die Kurven sind in Fig. 7 dargestellt, in welcher die kritische Temperatur jeder Flüssigkeit durch einen Pfeil angegeben ist.

Tabelle 7.

	Krit. Temperatur °C	Temperatur, bei der die Kurve die T-Achse schneidet	d
HCl	52·3°	65·2°	+ 11·9
HBr	91·3	75·0	— 16·3
HJ	150·7	134·0	— 15·7
H_2S	100·2	100·0	— 0·2
H_3P	—	61·6	—

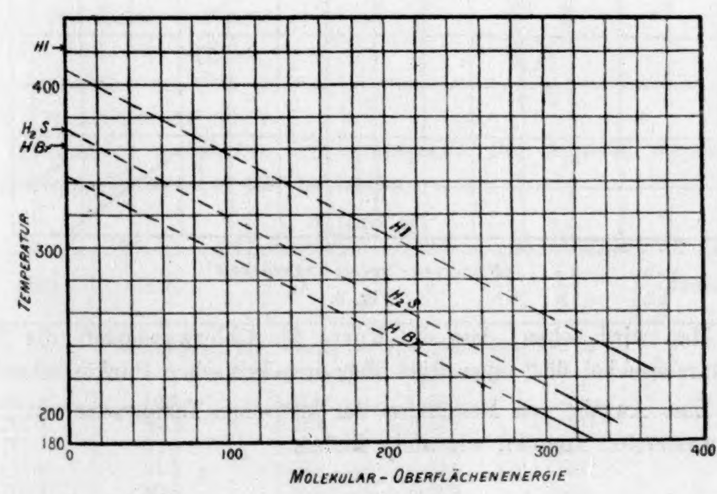


Fig 7.

Ramsay und Shields zeigten auch, dass eine andere Klasse von Flüssigkeiten existiert, für welche die obige Beziehung nicht gilt, insofern als der Koeffizient nicht nur geringer als 2·12 war, sondern sich auch mit der Temperatur änderte. Wenn an die Kurve für eine solche Flüssigkeit eine Tangente gelegt wird, so wird sie die Temperaturachse bei einem Punkte über der kritischen Temperatur schneiden.

Dieses anomale Verhalten wird durch die Annahme erklärt, dass die Moleküle solcher Flüssigkeiten zu grössern Molekularkomplexen verbunden sind, mit andern Worten, dass ihre Molekulargewichte abnorm hoch sind. Nach der Grösse ihrer Temperaturkoeffizienten müssen Chlor- und Phosphorwasserstoff zu den anomalen oder associierten Flüssigkeiten gerechnet werden, aber die von uns erhaltenen Kurven sind zu kurz, um sich von geraden Linien zu unterscheiden. Diese Kurven sind jedoch gezeichnet worden, und die Resultate in Fig. 8 und Tabelle 7 dargestellt.

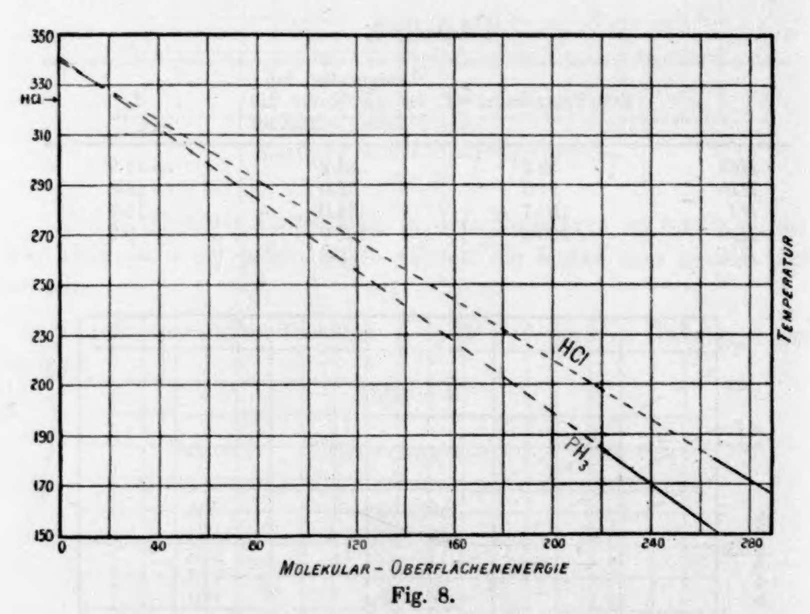


Fig. 8.

Man wird sehen, dass die Kurve für Chlorwasserstoff die Temperaturachse bei 65·2 oder 11·9° über dem kritischen Punkte schneidet.

Eine Angabe von Messungen der kritischen Temperatur von Phosphorwasserstoff konnten wir nicht finden.

Die Messung der Zähigkeit.

Der Apparat (Fig. 9) für die Messung der innern Reibung war von der gewöhnlichen Form, nur mit einigen geringen Änderungen, die das Eindringen von Wasserdampf verhindern sollten.

Zu diesem Zwecke wurden die beiden Enden des Apparates mit dem Hahn *h* verbunden und die beiden Rohre *c* und *d*, die Phosphorsäureanhydrid enthielten, angebracht. Nachdem der Apparat in das Bad gesetzt worden war, wurde in ihn eine bestimmte Menge der Flüssigkeit durch *d* destilliert.

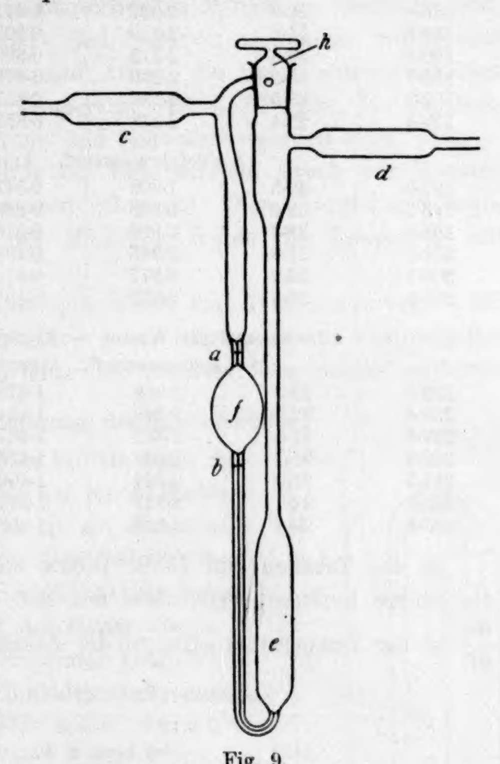


Fig. 9.

Um die Messungen vorzunehmen, wurde der Hahn geschlossen und die Flüssigkeit durch Hineinblasen in *d* nach *f* getrieben, bis sie eine Stellung von ungefähr einem Zentimeter über dem Zeichen *a* erreichte. Dann wurde der Hahn geöffnet, und die Zeit, die die Lösung brauchte, um von *a* nach *b* zu sinken, mit einer mit Hemmfeder versehenen Uhr gemessen. Der Apparat wurde mit destilliertem Wasser bei 22° kalibriert.

Tabelle 8.

T (abs.)	Zeit	D	η	$\frac{d\eta}{dt}$	$\frac{d\eta}{dt}$ Mittelwert
Ausflusszeit für Wasser = 75·3 Sekunden bei 22°.					
Chlorwasserstoff. Apparat B.					
160·8	35·1	1·265	0·590	—	—
166·7	34·3	1·249	0·569	0·61%	—
171·7	32·3	1·236	0·530	0·93	—
177·0	31·7	1·221	0·514	0·91	—
183·2	30·8	1·204	0·493	0·88	—
188·2	30·2	1·189	0·477	0·86	0·88%

T (abs.)	Zeit	D	η	$\frac{d\eta}{dt}$	$\frac{d\eta}{dt}$ Mittelwert
		Bromwasserstoff. Apparat *B*.			
186·8	30·8	2·227	0·911	—	—
188·8	30·6	2·219	0·902	0·50 %	—
190·8	30·3	2·212	0·890	0·59	—
193·7	30·0	2·200	0·877	0·57	—
197·3	29·5	2·186	0·857	0·60	—
199·4	29·4	2·178	0·851	0·56	0·57 %
		Schwefelwasserstoff. Apparat B.			
191·0	40·3	1·002	0·547	—	—
193·3	39·8	0·998	0·528	1·6 %	—
198·2	38·8	0·990	0·510	1·0	—
201·2	37·3	0·985	0·488	1·19	—
206·1	36·2	0·977	0·470	1·09	—
209·8	35·2	0·972	0·454	1·08	1·1 %
		Ausflusszeit für Wassor = 43 Sekunden bei 22°.			
		Jodwasserstoff. Apparat A.			
223·3	22·3	2·858	1·479	—	—
225·6	22·0	2·849	1·454	0·75 %	—
227·2	21·8	2·842	1·437	0·75	—
229·6	21·7	2·832	1·426	0·59	—
231·5	21·4	2·824	1·402	0·67	—
233·9	21·1	2·813	1·377	0·70	—
236·4	20·8	2·802	1·353	0·71	0·70 %

In den Tabellen gibt D die Dichte des verflüssigten Gases; η ist die innere Reibung, verglichen mit der des Wassers bei 22°, und $\frac{d\eta}{dt}$ ist der Temperaturkoeffizient der Zähigkeit.

Zusammenfassung der Tabelle 8.

Stoff	η beim *S. P.*	$\frac{d\eta}{dt}$
HCl	0·47	0·90 %
HBr	0·83	0·58 „
HJ	1·35	0·70 „
H_2S	0·45	1·10 „

Teil II.

Die Leitfähigkeit und die Molekulargewichte gelöster Stoffe.

Von

D. McIntosh und E. H. Archibald.

Der zweite Abschnitt dieser Untersuchung behandelt teils die Löslichkeiten von Stoffen in den verflüssigten Halogenwasserstoffen und

Schwefelwasserstoff, teils die Leitfähigkeiten der entstehenden Lösungen; die Molekulargewichte einiger Stoffe, die sie in jedem dieser Lösungsmittel gelöst besassen, sind auch bestimmt worden.

Das Temperaturbad.

Da flüssige Luft nicht in ausreichenden Mengen zu beschaffen war, um das in Teil I. beschriebene Bad benutzen zu können, wurde eine Mischung von Kohlendioxyd und Äther, die unter atmosphärischem Druck eine sehr konstante Temperatur von — 81° gibt, für die Messungen der Lösungen in Brom- und Schwefelwasserstoff angewandt.

Dieselbe Mischung wurde bei vermindertem Druck zur Messung von Lösungen in Chlorwasserstoff gebraucht Durch sorgfältiges Regulieren des Druckes über der Mischung wurde die Temperatur auf — 100° erhalten.

Für die Jodwasserstofflösungen wurde eine Temperatur von — 50° dadurch erhalten, dass man kalten Äther langsam in das Vakuumgefäss rinnen liess und mit einem Heber die wärmere obere Schicht entfernte.

Die Bestimmung der Löslichkeiten.

Die Löslichkeiten wurden mittels eines Apparats (Fig. 10) gemessen, der aus einem Probierglas *A* bestand, an dessen Boden ein Ableitungsrohr *B* angeschmolzen war. Der Boden von *A* wurde mit einer dicken Schicht Asbest belegt, die als Filter diente, und das Ganze wurde in das Bad von konstanter Temperatur getaucht.

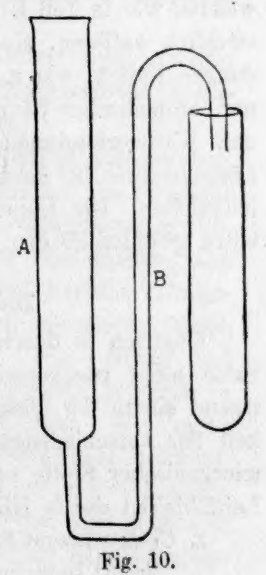


Fig. 10.

Das verflüssigte Gas und der Stoff, dessen Löslichkeit untersucht werden sollte, wurden in *A* hineingebracht, wo sie mit einem Platinstab heftig gerührt wurden. Ein Teil der Flüssigkeit wurde dann durch das Ableitungsrohr in ein gewogenes und graduiertes Probierglas geblasen. Das Volumen der Flüssigkeit in dem Probierglase wurde abgelesen; darauf liess man die Flüssigkeit verdunsten und wog den Rückstand. Die Löslichkeit wurde aus den so erhaltenen Angaben berechnet.

Die Resultate der Messungen mögen wie folgt zusammengefasst werden:

1. Anorganische unlösliche oder nur spurenweise in irgend einem der Lösungsmittel lösliche Stoffe:

Die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien und alkalischen Erden; Salze von Nickel, Eisen, Blei und Quecksilber; Zinnchlorür, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat.

2. Anorganische lösliche Stoffe — in einigen Fällen unter Zersetzung:

a. in Chlorwasserstoff:

Zinnchlorid[1]), Phosphorpentabromid, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid;

b. in Bromwasserstoff:

Phosphoroxychlorid, Phosphorbromid und Schwefelwasserstoff;

c. in Jodwasserstoff:

Jod und Phosphoroxychlorid;

d. in Schwefelwasserstoff:

Schwefel, Phosphoroxychlorid, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff.

3. Anorganische Stoffe, mit Zersetzung in Chlorwasserstoff löslich: Cyankalium, Rhodanammonium, Natriumacetat.

4. Organische Stoffe. Ausser den organischen Ammoniumbasen, welche, wie in Teil I. festgestellt, sich in allen Lösungsmitteln ziemlich reichlich auflösen, sind eine sehr grosse Anzahl organischer Verbindungen löslich, wie z. B. die Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ester fetter und aromatischer Säuren, Cyanide und Rhodanate, Kohlenwasserstoffe und Nitroverbindungen. Schwefelwasserstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für solche Körper, aber die Lösungen sind in der Regel Nichtleiter. Die Lösungen in den Halogenwasserstoffsäuren anderseits leiten gewöhnlich den Strom.

Die Messung der Leitfähigkeit.

Obgleich es durch die Untersuchung der Löslichkeit anorganischer Salze nicht nachzuweisen gelang, dass sie mehr als spurenweise in irgend einem der Lösungsmittel löslich wären, haben wir die Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungsmittel nach der Hinzufügung gewisser anorganischer Stoffe untersucht. Wir finden, dass ein Anwachsen der Leitfähigkeit durch Hinzufügen folgender Stoffe bewirkt wurde:

a. Chlorwasserstoff:

Brom, Jodkalium, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Urannitrat

---

[1]) **Helbig** und **Fausti** (Atti R. Accad. Lincei (V.) **13**, 30 (1904)) fanden, dass Zinnchlorid in Chlorwasserstoff löslich wäre. Wir bedauern, dass wir infolge eines Irrtums in unserer vorläufigen Mitteilung (Proc. Roy. Soc. **73**, 554. 1904) dieser Angabe widersprachen, und wir wünschen, jetzt dieses Versehen zu verbessern.

(sehr schwaches Anwachsen), Phosphorpentachlorid, -pentabromid und -oxychlorid (beträchtliches Anwachsen).

b. Bromwasserstoff:

Phosphoroxychlorid (beträchtliches Anwachsen).

c. Jodwasserstoff:

Jod, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxychlorid (schwaches Anwachsen).

d. Schwefelwasserstoff:

Phosphorpentachlorid und Sulfurylchlorid (schwaches Anwachsen).

Die folgenden Stoffe bewirkten keine Vermehrung der Leitfähigkeit eines der Lösungsmittel:

Natrium, Natriumsulfid, Natriumbiborat, saures phosphorsaures Natrium, Natriumnitrat, Natriumthiosulfat, Natriumarseniat, Chromsäure; die folgenden Salze des Kaliums: das Nitrat, Hydroxyd, Chromat, Sulfid, saure Sulfat, Ferrocyanid, Ferricyanid; Ammoniumfluorid und -carbonat; Rubidium- und Cäsiumchlorid;

Magnesiumsulfat, Calciumfluorid, Strontiumchlorid, Baryumchlorid, -oxyd, -nitrat und -chromat; Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Zinksulfat, Bortrichlorid, Aluminiumchlorid und -sulfat;

Kohlendioxyd, Zinnchlorür, Bleisuperoxyd, -nitrat und -cyanid; Phosphortribromid, Wismutnitrat, Brechweinstein, Manganchlorür, Eisenchlorid, Ferrosulfat, Nickelsulfat und Kadmiumsulfat.

Ausser den organischen Ammoniumbasen haben wir in Gemeinschaft mit Dr. J. W. Walker[1]) die Leitfähigkeit der Lösungen von ungefähr 80 organischen Stoffen in jedem der vorhergehenden Lösungsmittel geprüft.

Die einzigen Stoffe, welche leitende Lösungen in H_2S ergeben, sind die Ammoniumbasen und Alkaloide, wie Nikotin und Pyridin. Anderseits bilden viele Äther, Ketone, Ester, Nitrile und, allgemein gesagt, Stoffe, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff leitende Lösungen. Die Kohlenwasserstoffe, obgleich in einigen Fällen in allen Verhältnissen löslich, leiten nicht. Wir haben bemerkt, dass die Auflösung der leitenden Stoffe von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet ist, während bei den andern Körpern wenig oder keine Wärme entwickelt wird. Dies weist auf chemische Vorgänge zwischen dem leitenden gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel hin, und viele der entstehenden Verbindungen sind isoliert und analysiert worden[2]). Man fand z. B., dass Äther mit den drei Halogensäuren Verbindungen bildet, die folgende Formeln haben:

[1]) Journ Chem. Soc. **85**, 1098 (1904).

[2]) Archibald und McIntosh, Journ. Chem. Soc. **85**, 919 (1904).

$(C_2H_5)_2O,\ 5\,HCl$	Schmelzpunkt	$= -120°$,
$(C_2H_5)_2O,\ HBr$	„	$= -42°$,
$(C_2H_5)_2O,\ HJ$	„	$= -18°$.

Wir haben die Bildung dieser und ähnlicher Verbindungen dadurch erklärt, dass wir die Existenz von vierwertigem Sauerstoff bei diesen niedrigen Temperaturen annahmen.

Die Verbindung von Äther und Bromwasserstoff würde also die Formel $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>O<\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}$ besitzen, und man sollte erwarten, dass sie eine elektrolytische Dissociation erfährt.

Quantitative Messungen der Leitfähigkeit.

Die reinen Lösungsmittel sind ausserordentlich schlechte Elektrizitätsleiter, da ihre spezifische Leitfähigkeit folgende ist:

Chlorwasserstoff	etwa 0·2	$.10^{-6}$,
Bromwasserstoff	„ 0·05	„
Jodwasserstoff	„ 0·2	„
Schwefelwasserstoff	„ 0·1	„
während die des reinsten Wassers	„ 0·04	„

Die Widerstände sind also viel grösser als der einer gewöhnlichen Probe destillierten Wassers.

Die Mehrzahl der Leitfähigkeitsmessungen wurde mit einem Apparate (Fig. 11a) gemacht, der aus einem graduierten Probierglas mit feststehenden Elektroden bestand.

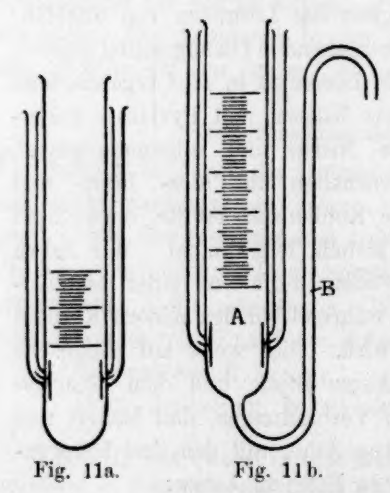


Fig. 11a. Fig. 11b.

Zuerst wurde eine genügende Menge des Lösungsmittels in das Leitfähigkeitsgefäss gebracht und eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes mittels eines abgekühlten Platinlöffels eingeführt. Die Mischung wurde dann umgerührt, bis die Leitfähigkeit konstant blieb, worauf das Volumen der Lösung beobachtet wurde. Darauf wurde eine weitere abgewogene Menge des Stoffs hineingebracht und aufgelöst und die Leitfähigkeit wieder gemessen. Dieselben Reihen von Operationen wurden häufig wiederholt, bis eine genügende Anzahl Messungen gemacht worden war.

Andere Messungen wurden mit dem in Fig. 11b dargestellten Apparat

gemacht. Dieser bestand aus einem graduierten Probierglas *A*, das mit festen Elektroden versehen und mit einem Ableitungsrohr *B* verbunden war.

Eine gesättigte Lösung des Stoffes wurde in dem in Fig. 10 abgebildeten Apparat hergestellt, ein Teil zur Analyse aufbewahrt und eine genügende Menge in das Leitfähigkeitsgefäss gebracht, wo ihre Leitfähigkeit gemessen und das Volumen abgelesen wurde. Dann wurde mehr von dem Lösungsmittel hinzugefügt, und die Flüssigkeiten wurden dadurch gut gemischt, dass man durch das Ableitungsrohr *B* Luft hineinblies. Das Volumen wurde wieder abgelesen und die Leitfähigkeit gemessen.

Diese Folge von Operationen wurde wiederholt, bis das Gefäss von Flüssigkeit voll war, worauf ein gemessenes Volumen der Lösung entfernt wurde. Die Operationen wurden fortgesetzt, bis eine genügende Zahl Messungen erhalten worden war.

Bei allen Messungen waren die Elektroden genügend eingetaucht, um die Maximalleitfähigkeit des Apparats zu geben.

Unsere Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt, welche auch den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für diejenigen Lösungen enthalten, die mit einem Sternchen bezeichnet sind.

Die Verdünnungen, die unter V gegeben sind, stellen die Anzahl von Litern der Lösung dar, welche 1 g-Molekül des gelösten Stoffes enthalten, und die Molekularleitfähigkeiten sind unter μ in reziproken Ohm.10^{-3} gegeben. Die Zahlen sind also in denselben Einheiten ausgedrückt wie die molekulare Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, die von Kohlrausch und Holborn („Leitvermögen der Elektrolyte") gegeben wurde.

Tabelle 9.

Lösungsmittel: Chlorwasserstoffsäure.

V	μ	V	μ
	Blausäure.		
41·4	0·51	4·90	2·09
21·3	0·91	4·08	2·83
14·1	0·98	3·12	3·65
10·2	1·08	*2·56	4·47
9·2	1·34	1·79	5·81
7·35	1·48	1·23	7·70

Temperaturkoeffizient zwischen — 99° und — 95° = — 2·0%.
" " — 99° " — 90° = — 1·8%.
" " — 99° " — 85° = — 1·3%.

V	μ	V	μ
	Triäthylammoniumchlorid.		
71·4	1·80	7·69	4·37
37·0	1·80	6·13	5·18
20·4	2·28	5·00	6·05
16·1	2·71	4·25	6·73
11·6	3·15	3·64	7·72
9·43	3·67	*2·99	8·51

Temperaturkoeffizient zwischen — 98° und — 89° = 0·39%.
„ „ — 98° „ — 86° = 0·67%.

V	μ	V	μ
	Äthyläther.		
12·50	0·14	1·09	2·03
5·00	0·23	0·88	2·20
3·12	0·39	0·72	2·90
1·92	0·95	0·61	3·09
1·45	1·41	—	—

Temperaturkoeffizient zwischen — 99° und — 95° = 1·9%.
„ „ — 99° „ — 90° = 1·8%.
„ „ — 99° „ — 85° = 1·7%.

V	μ	V	μ
	Acetamid.		
29·4	1·59	2·86	8·20
12·8	3·12	2·13	9·41
8·62	4·27	1·54	10·8
4·65	6·39	0·95	12·1
4·15	6·92	0·51	12·3

Temperaturkoeffizient zwischen — 97° und — 92° = 1·4%.
„ „ — 97° „ — 86° = 1·2%.
„ „ — 97° „ — 83° = 1·2%.

V	μ	V	μ
	Acetonitril.		
21·7	1·51	2·17	6·82
8·33	2 44	1·54	6·25
4·76	3·89	1·09	8·08
3·22	5·25	0·81	9·64

Tabelle 10.

Lösungsmittel: Bromwasserstoffsäure.

V	μ	V	μ
	Triäthylammoniumchlorid.		
143	0·19	5·26	3·29
50	0·22	3·33	4·90
27·7	0·50	2·17	6·20
15·6	0·83	1·61	8·19
8·33	2·00	—	—
	Äthyläther.		
16·6	0·005	1·23	0·152
5·55	0·014	1·03	0·164
4·00	0·024	0·68	0·182
2·00	0·106	0·47	0·726
1·54	0·129	—	—

V	μ	V	μ
	Aceton.		
8·33	0·10	1·64	2·32
5·00	0·34	1·35	3·24
3·23	0·77	1·07	4·30
2·00	1·40	0·75	5·63
	Acetamid.		
90·9	0·06	6·66	0·94
58·8	0·10	3·85	1·47
23·3	0·27	3·03	1·80
14·5	0·42	*2·08	2·37
10·2	0·57	1·41	3·15

Temperaturkoeffizient zwischen -83° und $-77^{\circ} = 0.94\%$.
" " -83° " $-74^{\circ} = 0.94\%$.

V	μ	V	μ
	Acetonitril.		
33·3	0·14	1·47	4·62
4·76	1·08	1·22	5·43
3·70	1·32	0·96	6·99
2·50	2·48	0·72	10·01
1·85	3·46	—	—
	Äthylpropionat.		
12·5	0·05	2·63	0·82
7·14	0·16	1·92	1·19
5·26	0·38	1·39	1·69
3·45	0·49	—	—
	***o*-Nitrotoluol.**		
25	0·04	3·85	0·21
16·6	0·07	2·38	0·45
12·5	0·07	1·50	0·67
11·1	0·10	0·92	1·02
8·33	0·11	0·66	1·28
	Tetramethylammoniumchlorid[1]. (marked **)		
200	5·40	10·5	12·53
21·3	8·94	9·42	13·30
14·1	10·56	—	—
	Tetramethylammoniumbromid. (marked **)		
166	[12·6]	34·5	7·25
62·5	7·0	11·8	12·6
	Tetramethylammoniumjodid. (marked **)		
62·5	8·75	22·2	13·10
34·5	10·35	—	—

[1]) Die mit ** bezeichneten Lösungen wurden von McIntosh und Steele gemessen.

Tabelle 11. Lösungsmittel: Jodwasserstoffsäure.

V	μ	V	μ
Triäthylammoniumchlorid.			
27·8	0·07	5·55	1·15
21·7	0·11	4·50	1·48
15·4	0·23	3·85	1·91
10·4	0·43	3·13	2·37
8·55	0·65	2·50	2·97
7·14	0·80	2·17	3·58
Äthyläther.			
10·0	0·02	1·49	1·11
5·88	0·07	1·25	1·40
3·33	0·22	1·06	1·79
2·46	0·61	*0·88	2·21
1·79	0·84	—	—

Temperaturkoeffizient zwischen — 50 und — 45° = 1·9%.
„ „ — 50 „ — 40° = 1·8%.

V	μ	V	μ
Äthylbenzoat.			
16·6	0·014	2·56	1·65
7·14	0·170	2·04	2·30
4·76	0·47	1·66	2·98
3·45	1·02	1·37	3·60

Tabelle 12. Lösungsmittel: Schwefelwasserstoff.

V	μ	V	μ
Triäthylammoniumchlorid.			
71·4	0·12	4·00	0·87
12·8	0·21	3·13	1·17
8·33	0·33	*2·50	1·58

Temperaturkoeffizient zwischen — 80 und — 75° = 0·88%.
„ „ — 80 „ — 70° = 0·90%.
„ „ — 80 „ — 65° = 0·85%.

V	μ	V	μ
Nikotin.			
66·7	0·03	2·27	0·38
14·3	0·04	1·92	0·50
6·67	0·06	1·03	0·76
4·00	0·16	—	—
Piperidin.			
9·09	0·02	0·75	0·46
1·18	0·29	0·64	0·48
0·90	0·39	*0·55	0·50

Temperaturkoeffizient zwischen — 80 und — 66° = 1·82%.
„ „ — 80 „ — 63° = 1·84%.

V	μ	V	μ
Tetramethylammoniumchlorid.			
34·5	1·71	3·33	4·02
11·0	3·41	2·93	3·85
4·35	3·85	—	—

Temperaturkoeffizient zwischen — 70 und — 64·7° = 0·95%.
„ „ — 70 „ — 62·6° = 1·07%.
„ „ — 70 „ — 60·8° = 1·09%.

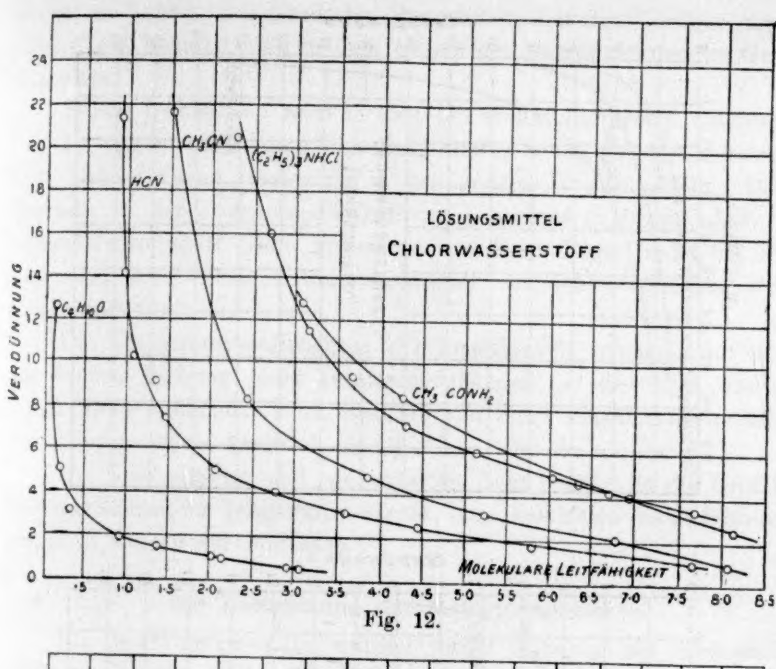

LÖSUNGSMITTEL
CHLORWASSERSTOFF
VERDÜNNUNG
MOLEKULARE LEITFÄHIGKEIT
HCN
CH_3CN
$(C_2H_5)_3NHCl$
CH_3CONH_2
$C_4H_{10}O$

Fig. 12.

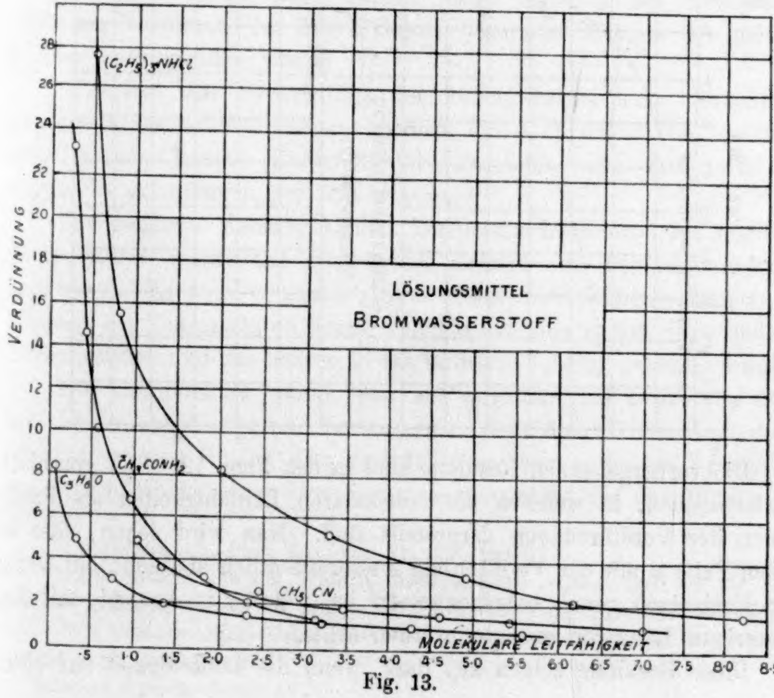

LÖSUNGSMITTEL
BROMWASSERSTOFF
VERDÜNNUNG
MOLEKULARE LEITFÄHIGKEIT
$(C_2H_5)_3NHCl$
CH_3CONH_2
C_3H_6O
CH_3CN

Fig. 13.

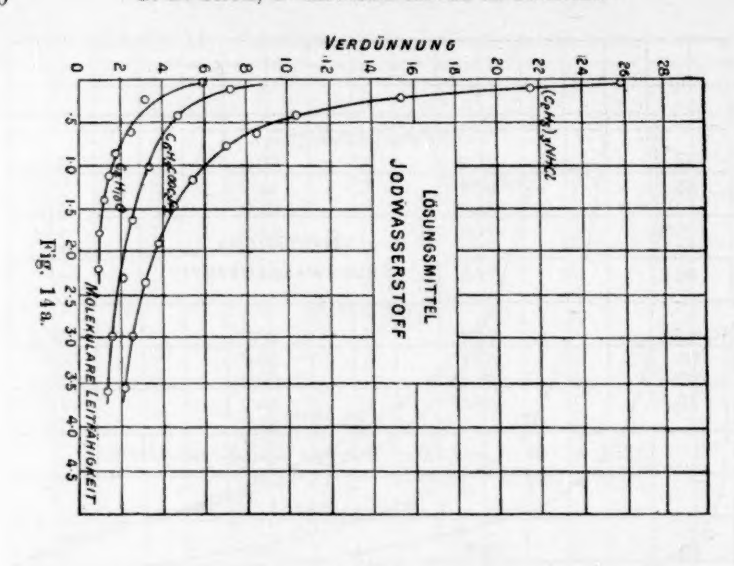


Fig. 14a.

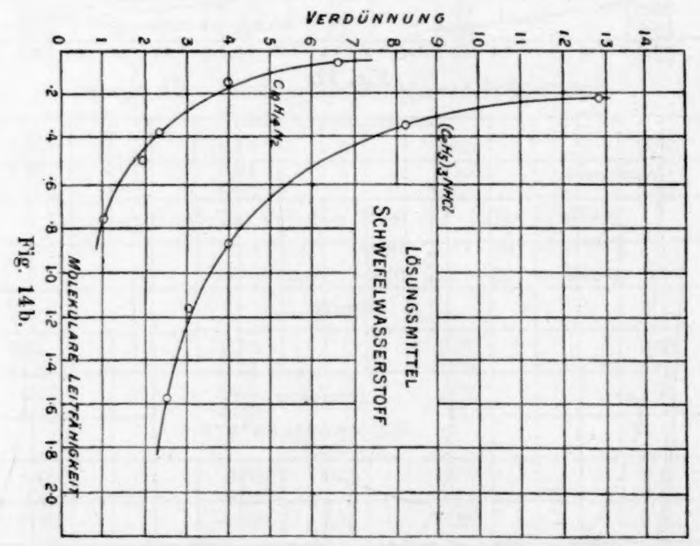


Fig. 14b.

Die vorhergehenden Resultate sind in den Figg. 12—14b graphisch wiedergegeben, in welchen die molekularen Leitfähigkeiten als Funktionen der Verdünnungen dargestellt sind. Man wird sehen, dass in jedem Falle μ mit der Verdünnung ausserordentlich abnimmt, ein Gang, der demjenigen genau entgegengesetzt ist, welcher in Analogie mit den wässerigen Lösungen erwartet werden sollte.

Diese Resultate zeigen an, dass, wenn die Leitfähigkeit auf einer

Ionisation beruht, der Grad der Dissociation mit der Verdünnung abnimmt, ein Resultat, das zu dem Gesetz der Massenwirkung im Gegensatz steht.

Dieser Gegenstand wird in Teil IV. vollständig erörtert werden.

Im allgemeinen leiten dieselben Stoffe, wenn sie in Chlorwasserstoff aufgelöst sind, besser als in den andern Lösungsmitteln. Darauf kommen in der angegebenen Ordnung Lösungen in Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoff. Eine Ausnahme von dieser Regel findet bei Äther statt, der am besten in Chlorwasserstoff, am schlechtesten in Bromwasserstoff leitet.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit scheinen mit denen der innern Reibung nicht zusammenzuhängen, so dass man von den Ionen nicht annehmen kann, dass sie von einer kugelförmigen Schicht des Lösungsmittels umgeben sind[1]).

Die Koeffizienten sind zum grössten Teile positiv, da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wächst; eine Ausnahme bildet Blausäure, gelöst in Chlorwasserstoffsäure.

Die Bestimmung der Molekulargewichte.

Die Molekulargewichte wurden durch Messung der Siedepunktserhöhung bestimmt, die durch Zusatz bekannter Mengen des gelösten Stoffes hervorgerufen wurde.

Während des Fortschrittes der Arbeit hatten sich beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten ergeben, die auch durch den Bedarf an sehr grossen Mengen Kohlendioxyd entstanden, und daher sind nur wenige Bestimmungen gemacht worden.

Zur genauen Messung kleiner Temperaturdifferenzen bei niedrigen Temperaturen wurde mit glücklichem Erfolge eine Differentialmethode angewandt. Es wurden nämlich zwei Platinwiderstandsthermometer zur Messung der Temperaturen benutzt, indem das eine in das reine siedende Lösungsmittel und das andere in die siedende Lösung getaucht wurde[2]).

Die Thermometer waren jeder aus ungefähr 2 m Draht von 0·006 Zoll Stärke angefertigt und hatten genau denselben Widerstand; dieser war von solcher Grösse, dass eine Differenz von 1° in der Temperatur der beiden Wickelungen den Kompensationspunkt auf der Brücke um

[1]) Kohlrausch, Proc. Roy. Soc. **71**, 338 (1904).

[2]) Die Brücke und die Widerstandsthermometer wurden uns von Dr. H. T. Barnes geliehen, dessen Rat und Beistand uns viele Schwierigkeiten zu vermeiden half. Wir benutzen diese Gelegenheit, um ihm für seine Güte und Unterstützung unsern Dank auszusprechen.

16·7 mm verschob. Die Thermometer waren in der gewöhnlichen Weise mit Kompensationsleitungen versehen. Die Brücke war eine solche nach Carey-Foster. Mit dem benutzten Galvanometer konnte eine Temperaturdifferenz von 0·03° mit Sicherheit entdeckt werden.

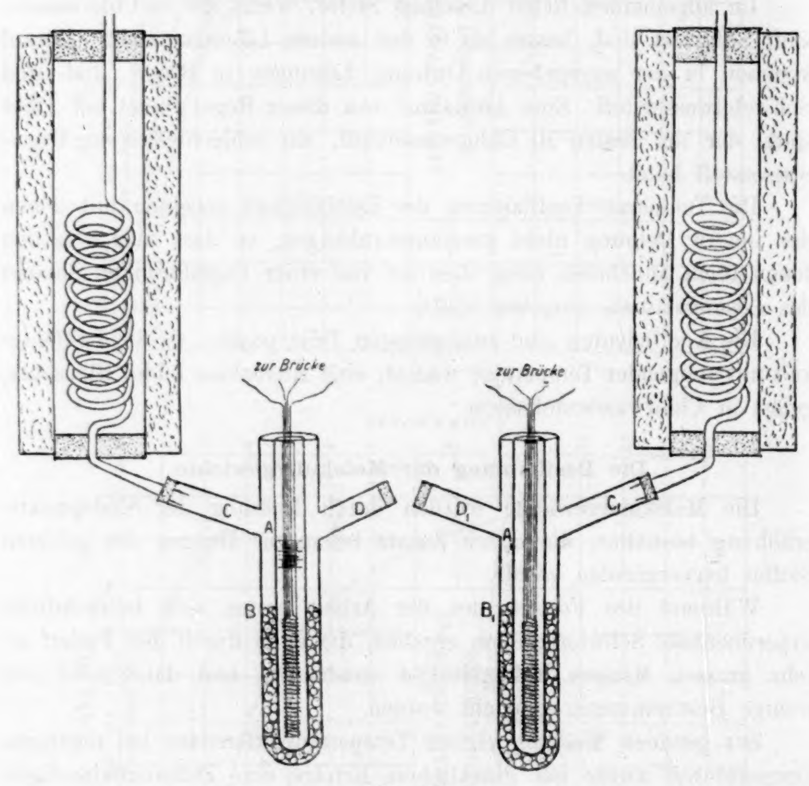


Fig. 15.

Der Apparat wurde dadurch geprüft, dass man die beiden Drahtwicklungen in (*a*) siedendes Wasser, (*b*) schmelzendes Eis, (*c*) siedenden Schwefelwasserstoff, (*d*) siedenden Bromwasserstoff und (*e*) siedenden Chlorwasserstoff eintauchte; in jedem Falle wurde derselbe Kompensationspunkt erhalten.

Die Messungen wurden in den zwei Teilen des in Fig. 15 dargestellten Apparats gemacht, deren jeder aus zwei konzentrischen Röhren *A* und *B* bestand, die am obern Ende miteinander verbunden waren. Das äussere Rohr *B* war mit zwei Seitenröhren *C* und *D* versehen, an deren eine, *C*, der Kühler befestigt war, während die andere durch einen gut passenden Kork verschlossen war. Die beiden Thermo-

meter wurden in A und A' gestellt und durch mit Wachs getränkte Korke in ihrer Stellung festgehalten.

Um einen Versuch auszuführen, wurde eine genügende Menge des verflüssigten Gases durch die Seitenrohre D und D' in die Gefässe B und B' geleitet, welche beide Kügelchen enthielten, um ein beständiges Kochen zu sichern. Um die Menge des Lösungsmittels, die zur Herstellung der Lösungen gebraucht wurde, zu bestimmen, wurde das Volumen der Flüssigkeit in einem der Gefässe bei einer bestimmten Temperatur gemessen, oder wenn genügend flüssige Luft zur Verfügung stand, die Flüssigkeit zum Gefrieren gebracht und das Gefäss, das sie enthielt, gewogen. Die Kühler wurden dann mit einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Äther umgeben und bei atmosphärischem Druck für die Versuche mit Brom- und Schwefelwasserstoff, bei vermindertem Druck für die Versuche mit Chlorwasserstoff erhalten.

Nachdem die Flüssigkeit in den Gefässen zu kochen angefangen hatte, wurden diese in natürliche Wolle gewickelt und der Kompensationspunkt auf der Brücke bestimmt. Gewogene Mengen der Stoffe, deren Molekulargewicht festgestellt werden sollte, wurden dann hintereinander hineingebracht und nach jedem Zusatz die Verschiebung des Kompensationspunktes bestimmt. Aus diesen Verschiebungen wurde die entsprechende Siedepunktserhöhung berechnet. Für den Verlust durch Verdampfung, der durch den hohen Dampfdruck der Lösungsmittel bei der Temperatur des Kühlers bewirkt wurde, wurde mittels eines eigenen Versuches eine Korrektion ermittelt.

Verdampfung trat auch ein, wenn die Stoffe in den Apparat gebracht wurden, aber da diese Verdampfung der Menge des zugefügten Stoffes proportional war, war eine Korrektion leicht anzubringen. Damit jedoch diese Korrekturen nicht zu sehr wuchsen, wurde der Siedepunktsapparat nach je zwei oder drei Bestimmungen entfernt, und wenn flüssige Luft zur Verfügung stand, abgekühlt und gewogen. Wenn flüssige Luft nicht verfügbar war, wurde die Röhre bis zu einer bestimmten Temperatur abgekühlt, das Volumen der Lösung gemessen und der Betrag des Lösungsmittels unter der Voraussetzung berechnet, dass keine Volumenänderung beim Mischen stattfände.

Aus den so erhaltenen Angaben wurde die Molekulargewichtskonstante mittels der Formel:

$$M = \frac{Kg}{G\Delta}$$

berechnet. In ihr bedeutet M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, g dasjenige Gewicht desselben in Grammen, das in G Gramm des

Lösungsmittels gelöst ist, und Δ die entsprechende Siedepunktserhöhung: K ist eine Konstante, falls der gelöste Stoff weder associiert, noch dissociiert ist. Die Werte von g, G, Δ und K für die verschiedenen untersuchten Stoffe sind in den ersten vier Reihen der Tabellen 13, 14 und 15 gegeben.

Das folgende Beispiel wird die Rechenmethode zeigen:

Toluol in Chlorwasserstoffsäure.

Scheinbares Volumen der Flüssigkeit + 0·39 g Toluol	38·3 ccm
„ „ „ Kügelchen	17·0
Wirkliches Volumen der Flüssigkeit	21·3
Volumen des Toluols	0·4
Volumen der Chlorwasserstoffsäure	20·9
Gewicht (Teil I)	25·0 g
Siedepunktserhöhung	0·42°
Konstante	= 2480

van't Hoff hat gezeigt, dass die molekulare Siedepunktserhöhung mittels der Formel:

$$dT = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$$

berechnet werden kann, wo T die absolute Temperatur und W die latente Verdampfungswärme von 1 g des Lösungsmittels bedeutet.

Wir haben die Werte für die molekulare Siedepunktserhöhung der verschiedenen Lösungsmittel mit Hilfe der latenten Wärmen berechnet, die in Teil I. angegeben sind.

Das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist aus den so erhaltenen Werten für die Molekularerhöhung berechnet worden.

Die Molekulargewichte sind unter M' in der sechsten Reihe der Tabellen gegeben, und in der fünften Reihe sind die Konzentrationen der Lösungen in Grammen des gelösten Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels ausgedrückt.

Tabelle 13.

Molekulargewichte in Chlorwasserstoff, $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W} = 720$.

g	G	Δ	K	C	M'
			Toluol.		
0·39	25·0	0·42	2480	1·56	26·6
0·88	24·5	0·93	2380	3·59	27·8
2·25	24·5	2·25	2250	9·18	29·4
3·25	23·9	3·35	2270	13·60	29·2
4·28	23·9	4·31	2210	17·91	29·9

g	G	Δ	K	C	M'
			Äther.		
1·54	38·4	0·27	500	4·01	107
2·99	36·3	0·96	860	8·24	61·8
3·62	33·9	1·56	1080	10·68	49·3
3·62	30·4	1·98	1230	11·91	43·3
4·29	29·2	2·95	1485	14·69	35·9
4·69	28·4	3·63	1630	16·02	32·8
4·69	25·5	4·82	1940	18·40	27·5

Tabelle 14.

Bromwasserstoff, $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W} = 1770.$

g	G	Δ	K	C	M'
			Toluol.		
1·82	51·3	0·77	2000	3·54	81·4
2·15	50·3	1·02	2200	4·27	74·1
2·71	49·3	1·27	2120	5·50	76·7
3·45	48·3	1·62	2090	7·14	78·1
			Äther.		
0·39	38·8	0·24	1745	1·02	75·1
0·79	38·1	0·48	1700	2·09	77·0
1·15	37·4	0·78	1870	3·08	69·9
1·69	36·7	1·27	2045	4·60	64·1
2·18	35·5	1·95	2350	6·14	53·7
2·64	34·0	2·94	2800	7·76	46·7
3·05	32·6	4·18	3300	9·37	39·7
			Aceton.		
0·55	45·4	0·22	1060	1·21	97·1
1·23	42·4	0·53	1060	2·91	97·1
1·89	39·4	1·20	1450	4·80	70·7
2·76	37·4	2·94	2310	7·38	44·4

Tabelle 15.

Schwefelwasserstoff, $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W} = 620.$

g	G	Δ	K	C	M'
			Toluol.		
1·25	22·1	0·44	670	5·64	79·5
2·25	22·1	0·72	550	11·51	87·8
3·29	22·1	1·01	525	14·89	91·4
4·22	22·1	1·16	550	19·10	102·1

g	G	Δ	K	C	M'
Triäthylammoniumchlorid.					
0·76	22·6	0·23	940	3·36	90·7
1·30	22·3	0·44	1040	5·83	82·2
1·62	21·9	0·60	1115	7·40	76·5
1·98	21·6	0·69	1035	9·17	82·4

Diese Resultate mögen wie folgt kurz zusammengefasst werden:

Toluol, welches in jedem der Lösungsmittel ein Nichtleiter ist, hat ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 30 in Chlorwasserstoff, 78 in Bromwasserstoff und ungefähr 90 in Schwefelwasserstoff und scheint daher dissociiert zu sein, wenn es in Chlor- und Bromwasserstoff aufgelöst ist, und zwar in höherm Grade in dem erstern Lösungsmittel.

Kahlenberg[1]) hat eine ähnliche Unregelmässigkeit bei einer Lösung von Diphenylamin in Methylcyanid bemerkt.

Äther in Chlor- und Bromwasserstoff und Aceton in Bromwasserstoff haben Molekulargewichte, welche auf eine Association in den verdünntern Lösungen und auf eine Dissociation in den konzentriertern hinweisen. Salzsaures Triäthylamin scheint dissociiert zu sein, wenn es in Schwefelwasserstoff gelöst ist, wobei die Dissociation in den konzentriertern Lösungen grösser ist.

Teil III.

Die Überführungszahlen einiger gelöster Stoffe.

Von

B. D. Steele.

Die auffallend anomale Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung, die wir in Lösungen in den verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren aufgefunden haben, findet eine mögliche Erklärung in der Annahme, dass das Lösungsmittel und nicht der gelöste Stoff ionisiert wird. Da erwartet werden konnte, dass die Überführungszahl des gelösten Stoffes nicht nur über die Richtigkeit dieser Annahme, sondern auch über die Konstitution des Elektrolyten Aufschluss geben könnte,

[1]) Journ. Phys. Chem. **5**, 344 (1901); **6**, 48 (1902).

sind die Überführungszahlen einiger Stoffe gemessen worden, und die Resultate auf den folgenden Seiten niedergelegt.

Die einzigen Messungen der Wanderungsverhältniszahlen, welche bis jetzt in andern Lösungsmitteln als Wasser gemacht worden sind, sind diejenigen einiger Salze in Methyl- und Äthylalkohol und von Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril.

Direkte Messungen der Geschwindigkeiten gewisser Ionen in verflüssigtem Ammoniak sind kürzlich von Franklin und Cady[1]) gemacht worden, welche eine Abänderung von Massons Methode[2]) anwandten.

Messungsmethode.

Der Verfasser[3]) hat gezeigt, dass die direkte Methode der Messung nur dann zuverlässige Resultate ergibt, wenn das zu prüfende Salz von dem einfachsten Typus ist. Nun hat Hittorf gezeigt, dass in alkoholischer Lösung Kadmiumjodid und gewisse andere Salze in Ionen dissociiert sind, welche viel komplizierter als diejenigen sind, welche in wässerigen Lösungen derselben Konzentration vorkommen.

Die einzigen Stoffe, die wir fähig gefunden haben, leitende Lösungen in irgend einem der von uns untersuchten Lösungsmittel zu bilden, sind gewisse organische Verbindungen, und obgleich die Natur der Ionen, in welche diese sich dissociieren, gänzlich unbekannt ist, ist es wahrscheinlich, dass die Ionisierung sogar verwickelter als diejenige von Kadmiumjodid in alkoholischer Lösung ist.

Auf Grund dieser Betrachtungen wurde beschlossen, Hittorfs Methode anzuwenden, ungeachtet der Tatsache, dass sie viel langwieriger ist und grössere experimentelle Schwierigkeiten bietet, als die Methode der direkten Messung. Hittorfs Methode besteht darin, nach der Elektrolyse die Lösung, welche eine der Elektroden umgibt, zu analysieren. Da die ursprüngliche Konzentration bekannt ist, kann die eigentliche Menge des durch den Strom zu der Elektrode übergeführten Stoffes dann berechnet werden. Der Strom wird gewöhnlich mit einem Silbervoltameter gemessen, dass sich in demselben Stromkreise wie die elektrolytische Zelle befindet. Die Berechnung erfolgt, abgesehen von einigen kleinen Korrektionen, folgendermassen:

Wenn x g des Stoffes, dessen Äquivalentgewicht n ist, durch den Strom, der y g Silber an der Kathode des Voltameters abscheidet, über-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **26.** 499 (1904).

[2]) Phil. Trans. A. **192,** 331 (1902).

[3]) Steele, Phil. Trans. **198,** 105 (1902).

geführt werden, dann ist die Überführungszahl des Kations durch $p = \frac{x.108}{y.n}$ gegeben. p stellt den Bruchteil des gesamten Stromes dar, der vom Kation transportiert wird, unter der Voraussetzung, dass eine Einheitsladung der Elektrizität mit einem Äquivalent des gelösten Stoffes verbunden ist. Wahrscheinlich ist diese Bedingung nur in Lösungen von Salzen der einfachsten Art erfüllt[1]).

Herstellung der Lösungen.

Das bequemste Kühlungsmittel, das zur Verfügung stand, war eine Mischung von Kohlendioxyd und Aceton, und da bei der Temperatur dieser Mischung Chlorwasserstoff ein Gas und Jodwasserstoff ein fester Körper ist, so war die Wahl des Lösungsmittels auf Schwefel- und Bromwasserstoff beschränkt. Lösungen in dem erstern Lösungsmittel sind sehr viel schwerer zu analysieren als solche in dem letztgenannten, und demgemäss ist nur Bromwasserstoff in der Untersuchung als Lösungsmittel verwandt worden.

Der Bromwasserstoff wurde nach der in Teil I. beschriebenen Methode hergestellt und gereinigt. Um die Lösungen für die Elektrolyse herzustellen, wurde das Gas in einem graduierten Gefäss kondensiert, in welches eine genügende Menge des zu untersuchenden Stoffes gebracht worden war, und die Kondensation wurde abgebrochen, sobald das gewünschte Volumen der Lösung sich gebildet hatte.

Eine Quantität wurde gewöhnlich so genommen, dass sie für zwei Experimente ausreichte, und indem man den Behälter in einem gut versilberten Vakuumgefäss mit einer festen Schicht von Kohlendioxyd und Äther unterbrachte, konnte die Lösung einen Zeitraum von zwanzig Stunden ohne Erneuerung der Kältemischung erhalten werden. Der Apparat, in welchem die Elektrolyse ausgeführt wurde, wurde in ein Bad von festem Kohlendioxyd und Aceton getaucht, das in einem weiten zylindrischen versilberten Vakuumgefäss enthalten war. Diese Mischung kann auf einer praktisch konstanten Temperatur erhalten werden, indem man einen gleichmässigen Strom von Luft hindurchschickt; die Temperatur kann überdies innerhalb gewisser Grenzen dadurch verändert werden, dass man die Geschwindigkeit des Luftstromes ändert.

Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes.

Die Messung der Überführungszahlen hängt von Faradays Gesetz ab, und obgleich dies bekanntlich für wässerige Lösungen streng gilt,

---

[1]) Steele, Loc. cit.

gibt es keinen Beweis seiner Gültigkeit für solche wie die zu untersuchenden Lösungen. Es wurden deshalb Versuche gemacht, um das Gesetz zu prüfen.

Dies wurde ausgeführt, indem man das Gewicht des in einem Voltameter abgeschiedenen Silbers mit dem Volumen des Wasserstoffs verglich, der sich an der Kathode während der Elektrolyse von Lösungen in Bromwasserstoff entwickelt hatte. Der benutzte Apparat (Fig. 16) bestand aus einem Rohr *A* mit einem zusammengewickelten Platindraht *p*, der durch den Boden durchgeschmolzen war und ungefähr einen Zoll in das Rohr hineinragte, wobei der untere Abschnitt des hineinragenden Teiles mit blauem Schmelzglas umgeben war.

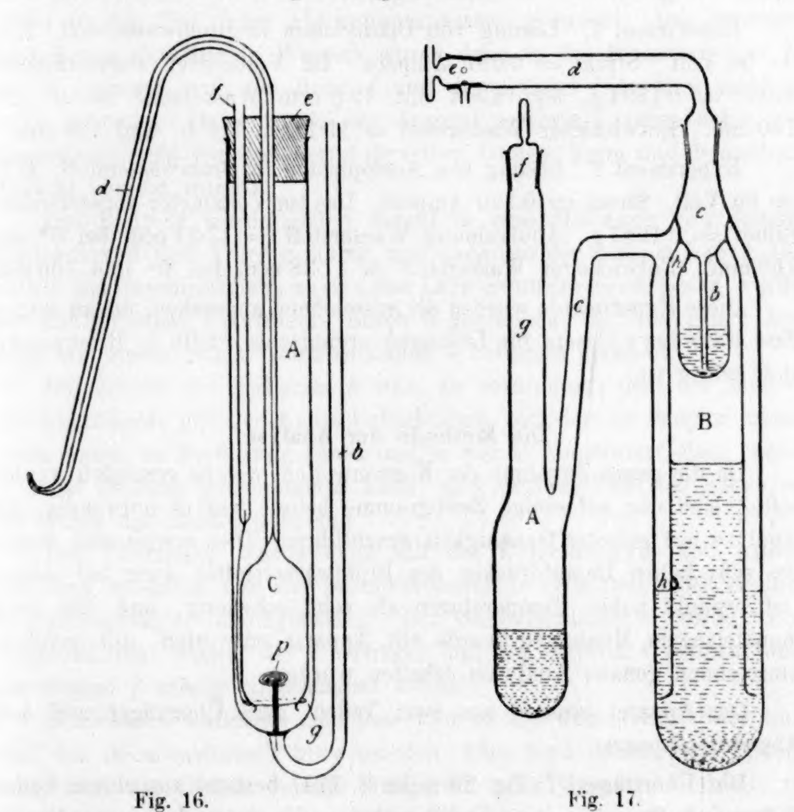


Fig. 16. Fig. 17.

Elektrischer Kontakt mit dieser Elektrode, die als Kathode benutzt wurde, wurde durch in dem Rohr *b* enthaltenes Quecksilber hergestellt. Die innere Zelle *C* war mit einem langen Kapillarrohr *d* versehen, welches durch den Gummistopfen *e* ging und dazu diente, den Wasser-

stoff in ein Messungsrohr zu leiten. Die Anode *g* bestand aus einem Ring von Platindraht, welcher an der Röhre *f* befestigt war.

Bei der Ausführung der Experimente wurde das Rohr *A* zuerst in ein Bad von Kohlendioxyd und Äther getaucht; die zu elektrolysierende Lösung wurde dann hineingegossen und *C*, welches vorher abgekühlt worden war, in seine richtige Stellung gebracht. Ein Silbervoltameter wurde dann in den Stromkreis gelegt und der Strom einer Batterie von ungefähr 60 Volt durch die Zelle geleitet. Der in *A* entwickelte Wasserstoff entwich durch *d* und wurde aufgefangen und gemessen. Zwei Experimente dieser Art wurden ausgeführt; die genauern Angaben über sie sind folgende:

Experiment 1. Lösung von Diäthylamin in Bromwasserstoff. E. K. = 50 Volt. Strom = 0·091 Ampère. Im Voltameter abgeschiedenes Silber = 0·1894 g, äquivalent mit 19·8 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm. Entwickelter Wasserstoff = 19·7 ccm bei 0° und 760 mm.

Experiment 2. Lösung von Acetophenon in Bromwasserstoff. E. K. = 60 Volt. Strom = 0·190 Ampère. Das im Voltameter abgeschiedene Silber = 0·1661 g. Äquivalenter Wasserstoff = 17·31 ccm bei 0° und 760 mm. Entwickelter Wasserstoff = 17·38 ccm bei 0° und 760 mm.

Diese Experimente wurden als ausreichend angesehen, um zu zeigen, dass Faradays Gesetz für Lösungen organischer Stoffe in Bromwasserstoff gültig ist.

Die Methode der Analyse.

Da die ganze Zunahme der Konzentration, welche gemessen werden sollte, sich nur auf einige Zentigramme belief, war es notwendig, die Analyse mit grösster Genauigkeit auszuführen. Dies erwies sich wegen des sehr hohen Dampfdruckes des Bromwasserstoffes sogar bei seinem Gefrierpunkt nahen Temperaturen als sehr schwierig, und erst nach monatelangem Misslingen wurde ein Apparat entworfen, mit welchem hinreichend genaue Analysen erhalten wurden.

Der Apparat bestand aus zwei Teilen, dem Überträger und dem Absorptionsapparat.

Der Überträger (*T*, Fig. 20 siehe S. 174) bestand aus einem weiten H-förmigen Rohr mit einer Kapillarröhre *a*, die durch drei seiner Zweigteile ging, wobei die beiden Rohre bei *b* und *b'* zusammengeschmolzen sind, wie in der Figur zu sehen. Durch Ausfüllung des Raumes zwischen den Röhren mit einem Gemenge von Kohlendioxyd und Äther konnte die Kapillarröhre zwischen *b* und *b'* auf — 81° abgekühlt wer-

den. In Fig. 20 ist der Überträger dargestellt, wie er an der elektrolytischen Zelle angebracht ist.

Der Absorptionsapparat (Fig. 17) bestand aus einem mit einem Stöpsel verschlossenen Rohr *A*, das durch *C* mit dem Blasenerzeuger *B* verbunden war; dieser Blasenerzeuger war so konstruiert, das es unmöglich war, dass Wasser entweder aus dem Apparat hinausgetrieben oder nach *A* zurückgesogen wurde. Ein kleineres Gefäss *b* derselben Art war innerhalb des Apparats enthalten. Das Chlorcalciumrohr *d*, welches mit einem Hahn versehen war, war an seinem Grunde mit *B* verbunden.

Die Art der Anwendung des Apparates war folgende: Eine Menge feuchter Granaten wurde zuerst in das Rohr *A* und eine Anzahl Glasperlen in den Teil *c* des Absorptionsapparates gebracht. Die erforderliche Menge destillierten Wassers wurde dann in die Blasenerzeuger *B* und *b* gegossen und das Rohr *d* und der Stöpsel *f* an ihre richtige Stelle gebracht. Dann wurde der Apparat gewogen, indem dabei ein Glasgegengewicht von annähernd derselben Grösse, Form und demselben Gewicht benutzt wurde.

Das Rohr *A* wurde gleich darauf in eine Mischung von festem Kohlendioxyd und Äther getaucht, und nachdem der Aufsatz *k* (Fig. 18) mittels des Gummistopfens *m* in seine Lage gebracht worden war, wurde der Endteil eines Überträgers durch *k* geschoben, und der ganze Apparat mit einem Stück Gummischlauch *e* luftdicht gemacht.

Der Zweck des Aufsatzes *k* war, zu verhindern, dass der Endteil des Überträgers mit der Kautschukschmiere, mit der die Stopfen überzogen waren, in Berührung käme, und er war so konstruiert, dass, wenn er seine Stellung eingenommen hatte, sein engerer Teil sich genau in der Achse des Rohres *g* befand.

Der Überträger wurde dann mit der Kohlendioxyd- und Äthermischung versehen, und der Bromwasserstoff in *A* mittels eines kleinen Gummiblasebalges hineingeblasen. Der Gummischlauch *e* wurde dann aufgeschnitten, worauf der Überträger und der Aufsatz *k* entfernt und der Stöpsel *f* wieder eingeschaltet wurde.

Schliesslich entfernte man das Rohr *A* aus dem kalten Bade und liess den Bromwasserstoff hinwegsieden. Dies fand immer gleichmässig statt, falls das Gefäss feuchte Glasperlen oder Granaten enthielt; in deren Abwesenheit, oder wenn sie trocken waren, konnte das heftige Stossen, welches dann erfolgte, einen oder den andern der Stöpsel hinausblasen. Wenn der Bromwasserstoff hinwegkochte, gelangte er durch *C* und wurde fast vollständig an der Oberfläche des Wassers in dem äussern Teil von *B* absorbiert; eine kleine Menge des Gases brodelte

durch die Öffnung *h* und wurde innen absorbiert; gelegentlich gelangten einige Blasen des Gases durch *b*, wo etwaige Spuren von Säure, die durch den weitern Teil des Apparates geraten sein konnten, absorbiert wurden. Wenn aller Bromwasserstoff verdampft war, wurde der Hahn *e* geschlossen, der Apparat in destilliertes Wasser getaucht, sorgfältig abgewischt und wieder gewogen, nachdem die notwendige Korrektion für die Volumenzunahme der in ihm enthaltenen Flüssigkeit vorgenommen worden war. Die Zunahme des Gewichts gab die Menge der Lösung

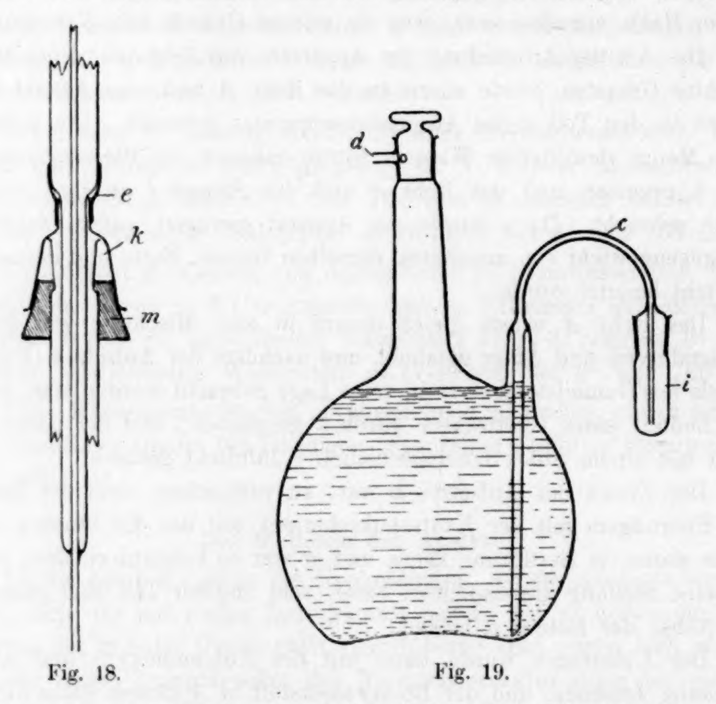


Fig. 18. Fig. 19.

an, die gebraucht worden war. Der Inhalt des Absorptionsapparates wurde darauf in einen grossen Becher gespült und der Bromwasserstoff durch Titration mit einer zweifach-normalen Alkalilösung bestimmt, die vorher sorgfältig eingestellt und frei von Carbonat war. Der Unterschied zwischen dem Betrag an Säure, der auf diese Weise gefunden wurde, und dem Betrag an wirklich gewogener Lösung gab das Gewicht des gelösten Stoffes. Das Alkali war in einer Gewichtsbürette von der in Fig. 19 gezeichneten Art enthalten. Um etwas von dem Inhalt dieser Bürette zu entnehmen, wurde das Schutzglas *i* entfernt und der Hahn geöffnet, worauf die Flüssigkeit durch Hineinblasen in das Seitenrohr *d* durch das Rohr *c* getrieben wurde. Die Bürette wurde bis auf 0·002 g

genau abgewogen, indem ein Glasgegengewicht von annähernd demselben Volumen benutzt wurde.

Als Indikator wurde Phenolphtaleïn gebraucht und ein Überschuss von einem oder zwei Tropfen Alkali hinzugefügt, indem die genaue Menge des Überschusses durch Titration mit einer $^1/_{20}$-norm. Lösung von Bromwasserstoffsäure bestimmt wurde.

Damit die Bestimmung der Säure durch Titration mit der Wägung der Lösung genau vergleichbar sei, wurde das Alkali durch direkten Vergleich mit ungefähr 60 g reinem Bromwasserstoff eingestellt, der in dem Absorptionsapparat gewogen wurde.

Doppelte Einstellungen derselben Alkalilösung ergaben die folgenden Zahlen für den Betrag an Bromwasserstoffsäure, der 1 g der Alkalilösung äquivalent war:

1. 1 g Lösung = 0·149293 g *HBr*
2. 1 g „ = 0·149391 g *HBr*

Die Elektrolyse.

Beim Entwurfe einer elektrolytischen Zelle war es notwendig, die Veränderungen der Dichte zu berücksichtigen, die während der Elektrolyse eintraten, und einen Apparat zu konstruieren, in welchem die leichtere Lösung oben und die schwerere unten gebildet wurde. Um den Einfluss einer Vermehrung der Konzentration des gelösten Stoffes auf die Dichte der Lösung festzustellen, wurden vorläufige Experimente gemacht, und es wurde gefunden, dass in allen untersuchten Fällen die weniger konzentrierte Lösung die schwerere war.

Da die Versuche, die Faradays Gesetz prüfen sollten, gezeigt hatten, dass das Brom an die Anode transportiert wurde, wurde der Apparat so entworfen, dass die Kathodenlösung analysiert werden konnte. Die Anodenlösung wurde nicht berücksichtigt, da ihre Analyse wegen der Anwesenheit von Brom verwickelt war.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 20 gezeichnet. Er wurde aus einem U-förmigen Rohr gebildet, dessen beide Arme mit Seitenröhren versehen waren. Die Anode *a* bestand aus einem Platindraht, der durch den Boden des Seitenrohrs *O* geschmolzen war; das andere Ende des Drahtes reichte in die Glasröhre *h* hinein, damit der Anschluss an die Batterie hergestellt werden konnte. Ein kleines Seitenrohr *n* war auch an demselben Arm des U-förmigen Rohres angebracht, und bei *r* war eine Verengerung vorhanden, in welche der hohle Stöpsel *s* dicht passte. Der Stöpsel *s* war an ein Zweigrohr des Überträgers *T'* angeschmolzen, und oberhalb seiner Ausbauchung war eine Öffnung herge-

stellt, um der Flüssigkeit durch den Überträger freien Durchgang zu gestatten.

Bei den vorläufigen Versuchen wurde gefunden, dass eine erhebliche Mischung durch das Entweichen des Wasserstoffs an der Kathode veranlasst wurde, und um diese auf ein Minimum zu beschränken, wurde das Seitenrohr *P* an dem Apparat angebracht. In der Mitte von

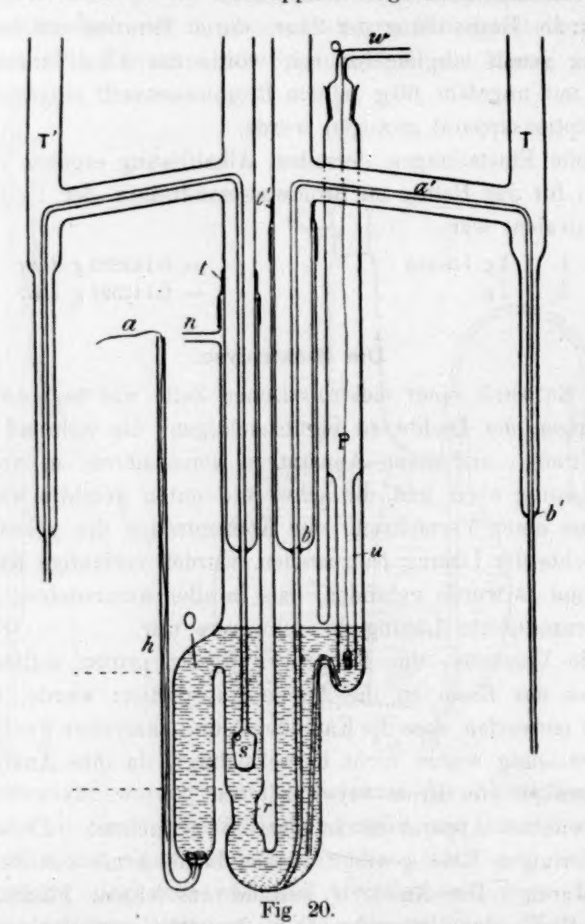


Fig 20.

P wurde eine enge Röhre *u* befestigt, in welche die Kathode gebracht wurde, so dass die entweichenden Wasserstoffblasen auf dieses Rohr beschränkt wurden, und ausserhalb *P* eine sehr geringe Vermischung stattfand. In die Wand der Röhre *u* war eine kleine Öffnung geblasen worden, damit der Druck über allen Teilen der Oberfläche der Flüssigkeit gleich sei. Das Rohr *P* war lang genug hergestellt, um in der

Klammer ausserhalb des Vakuumgefässes festgehalten werden zu können, in welches der Apparat gesetzt wurde, und am Ende wurde es durch einen Stöpsel *w* verschlossen, durch den der als Kathode benutzte Platindraht hindurchging. Ein Ende des Überträgers *T* war ziemlich lang angefertigt worden und so gebogen, dass es auf den Grund des U-förmigen Rohres reichte, und beide Überträger wurden an die offenen Enden des Hauptapparats mittels der Gummischlauchstücke *t* und *t'* befestigt.

Die Ausführung eines Versuchs ging in folgender Weise vor sich. Der Apparat wurde in das Vakuumgefäss gestellt und durch eine Klammer, welche das Rohr *P* fasste, festgehalten. Die offenen Enden der Überträger *T* und *T'* wurden dann mit Gummischläuchen und Glasstöpseln verschlossen und mit *n* ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr verbunden. Der Hahn *w* mit der daran befestigten Kathode wurde dann entfernt und ein dritter Überträger (in der Figur nicht dargestellt) in das Rohr *P* eingesetzt. Das Aceton wurde dann in das Vakuumgefäss gebracht und festes Kohlendioxyd hinzugefügt, bis die Temperatur auf den gewünschten Punkt gefallen war. Der äussere Arm des dritten Überträgers war mit einem Filter von Glaswolle versehen und reichte bis auf den Grund eines Gefässes, das 10 ccm Lösung mehr enthielt, als zur Elektrolyse notwendig war. Diese ganze Flüssigkeit wurde in den Apparat getrieben, indem man Luft mit einem Gummiblasebalg in das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss hineinblies; dann wurde der Überträger entfernt und der Stöpsel *w* wieder eingesetzt.

Vor Beginn des Versuchs waren drei Absorptionsapparate mit destilliertem Wasser gefüllt und gewogen worden. Darauf wurde der Überträger *T* mit einem derselben in der vorher beschriebenen Weise verbunden, und 10 ccm der Lösung wurden entnommen und analysiert. Diese Analyse ergab die Konzentration der Lösung vor der Elektrolyse. Nachdem ein Silbervoltameter und ein Milliampèremeter in den Stromkreis gelegt worden waren, wurde die Elektrolyse begonnen, indem man die Elektroden mit den Polen einer Batterie verband, deren Spannung innerhalb weiter Grenzen variiert werden konnte, und die Spannung wurde so geregelt, dass der Strom nicht mehr als 12—14 Milliampères betrug. Wenn ein stärkerer Strom als dieser gebraucht wurde, fand man, dass die Wärmewirkung eine Mischung der Flüssigkeit durch Konvektion verursachte. Nachdem die Elektrolyse ungefähr zwei Stunden fortgesetzt worden war, wurde sie durch die Herausnahme der Kathode aus dem Voltameter beendet, und die Flüssigkeit in der Zelle wurde in zwei Teile geteilt, indem man den Stöpsel *s* in die zugehörige

Öffnung einsetzte. An den Überträger T' wurde dann ein Absorptionsapparat befestigt und die innerhalb der punktierten Linien befindliche Flüssigkeitssäule in den Absorptionsapparat hineingeblasen, der dann entfernt wurde. Darauf wurde der dritte Absorptionsapparat an den Überträger T befestigt und die im Apparat enthaltene Lösung durch Hineinblasen durch w hineingetrieben, während das Rohr v als Heber diente, um die in P enthaltene Flüssigkeit zu entfernen, und schliesslich wurde der dritte Absorptionsapparat entfernt und gewogen. Drei Lösungen wurden so zur Analyse erhalten, nämlich: 1. die 10 ccm, welche vor der Elektrolyse entfernt worden waren und die ursprüngliche Konzentration angaben; 2. die kleine, mit dem zweiten Absorptionsapparate entnommene Menge (die von derselben Konzentration wie 1. sein sollte); und 3. die die Kathode umgebende Lösung, welche die durch die Elektrolyse hervorgebrachte Änderung der Konzentration angab.

Damit ein Versuch gelang, war es notwendig, dass das vorstehende Verfahren genau befolgt wurde. Identische Werte für die ursprüngliche Konzentration und die des mittlern Teils sind nur erhalten worden, wenn die ganze Lösung zuerst in den Apparat gebracht und alle drei Teile dann aus ihr herausgenommen wurden.

Wenigstens ein halbes Dutzend andere Methoden sind ohne Erfolg versucht worden. Glücklicherweise ist es leicht, am Schluss eines Versuchs zu sehen, ob irgend welche Mischung stattgefunden hat, und zwar auf Grund der Tatsache, dass Brom an der Anode frei wird, wo es eine tiefrote Lösung in dem Bromwasserstoff bildet. Wenn der Versuch gelungen ist, bleibt diese Lösung als eine sehr scharf begrenzte Schicht um die Anode zurück, und die Färbung dehnt sich nicht weiter aus, als ungefähr 1·5 cm in dem Rohre hin. Wenn anderseits eine Mischung stattgefunden hat, die eintreten kann, wenn entweder der Strom zu stark ist, oder die Temperatur des Bades sich ändert, so ist das Brom ganz durch die Lösung verteilt, und an der Anode keine scharf begrenzte Schicht zu sehen.

Experimentelle Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten. In ihr steht die Konzentration der verschiedenen Lösungen unter N, das die Zahl der Grammäquivalente des gelösten Stoffes pro Liter der Lösung angibt, wobei auch der Prozentgehalt in der dritten Reihe gegeben ist. Die vierte Reihe enthält das Gewicht des an der Kathode des Silbervoltameters abgeschiedenen Silbers, die fünfte Reihe bringt

Tabelle 16.

Nr. des Experimentes	N	Prozentgehalt der Lösung	An der Kathode abgeschiedenes Silber	Übergeführt	p
		Reihe 1. Äther. N = ca. 1·0.			
2	1·07	3·96	0·0995	0·0567	0·83
3	1·14	4·26	0·0918	0·0530	0·82
7	1·06	3·92	0·1120	0·0607	0·79
					Mittel 0·82
		Reihe 2. Äther. N = 1·7—2·04.			
6	1·72	6·61	0·0988	0·0489	0·73
8	1·80	6·85	0·0997	0·0212	0·31
17	2·04	8·03	0·0918	0·0366	0·58
		Reihe 3. Triäthylammoniumbromid. N = 0·5—0·75.			
5	0·75	6·54	0·1064	0·382	0·21
9	0·515	4·47	0·0921	0·288	0·18
10	0·622	5·37	0·0817	0·300	0·22
					Mittel 0·20
		Reihe 4. Triäthylammoniumbromid. N = 1·04.			
11	1·04	8·08	0·0907	0·0473	0·31
12	1·05	9·01	0·1051	0·0700	0·39
					Mittel 0·35
		Reihe 5. Aceton. N = 1·0.			
15	1·05	2·98	0·0863	0·0151	0·41
16	1·01	2·87	0·0938	0·0141	0·36
					Mittel 0·38
		Reihe 6. Aceton. N = 1·8.			
13	1·83	5·37	0·0931	0·0361	0·91
14	1·82	5·32	0·0878	0·0372	0·99
					Mittel 0·95
		Reihe 7. Methylhexylketon.			
18	0·90	5·34	0·0965	0·0398	0·38
19	0·90	5·36	0·0880	0·0384	0·41
					Mittel 0·39
		Reihe 8. Methylhexylketon.			
20	1·80	11·83	0·1015	0·0815	0·75
21	1·80	11·87	0·0943	0·0830	0·82
					Mittel 0·77

Zusammenfassung.

Stoff	N	Mittelwert von p
Äther	1·0	0·82
Triäthylammoniumbromid	0·5	0·18
„	0·62—0·75	0·22
„	1·04	0·35
Aceton	1·0	0·38
„	1·82	0·95
Methylhexylketon	0·9	0·39
„	1·8	0·77

das Gewicht des übergeführten Stoffes, die sechste Reihe die Kationüberführungszahlen.

Mit Ausnahme von Nr. 1 und 4, welche leider missglückten, sind alle angestellten Versuche in den Tabellen gegeben. Die Überführungszahl jedes Stoffes ist bei zwei Konzentrationen gemessen worden, indem die konzentriertere Lösung gewöhnlich etwa zweimal so viel gelösten Stoff enthielt als die andere. Man wird sehen, dass die Kationüberführungszahl immer mit der Zunahme der Konzentration wächst, und dass die Grösse der Abweichung zwischen entsprechenden Experimenten, obgleich sie sich in einigen Fällen dem Betrage von 10 % nähert, niemals genügt, um über den Einfluss des Wechsels der Konzentration einen Zweifel zu lassen. Diese Änderung weist in Analogie zu den wässerigen Lösungen auf eine Zunahme der Komplexbildung des Kations hin, in dem Masse, als die Lösung stärker wird. Aber die Messungen der Leitfähigkeit und des Molekulargewichts, die in Teil II enthalten sind, scheinen diesen Schluss nicht zu bestätigen. Die Bedeutung der Änderung wird in Teil IV erörtert werden.

Eine besondere Bedeutung ist den Ergebnissen der Reihe 2 beizumessen, und zwar aus folgenden Gründen: In der vorstehenden Beschreibung der Analysenmethode ist erklärt worden, dass man, nachdem die Lösung in den Absorptionsapparat übertragen worden war, den Bromwasserstoff verdampfen und sich in dem Wasser auflösen liess. Während der Verdampfung stieg die Temperatur der Flüssigkeit in *A* allmählich, bis sie schliesslich die der Atmosphäre erreichte, wenn die zurückbleibende Flüssigkeit eine gesättigte Lösung von Bromwasserstoff in Äther war.

In diesem Stadium trat geringe oder keine Zersetzung in einer Lösung ein, die nicht elektrolysiert, oder in einer verdünnten Lösung, die elektrolysiert worden war; aber bei dem Kathodenanteil einer konzentrierten elektrolysierten Lösung war die stattfindende Zersetzung hinreichend, um so abweichende Resultate zu ergeben wie diejenigen in Reihe 2. Dieses Verhalten scheint auf die Bildung eines ausserordentlich unbeständigen Stoffes an der Kathode während der Elektrolyse dieser Lösungen hinzuweisen, und möglicherweise entsteht eine Verbindung durch die Vereinigung von zwei oder mehr entladenen Kationen, ähnlich wie sich Überschwefelsäure durch Elektrolyse von Schwefelsäure bildet.

Teil IV.

Der anomale Gang der Molekularleitfähigkeit usw.

Von

B. D. Steele, D. McIntosh und E. H. Archibald.

Bei der Erörterung der Beschaffenheit derjenigen anorganischen Flüssigkeiten, welche als „ionisierende" Lösungsmittel zu dienen vermögen, stellt Walden[1]) fest, dass „eine messbare Dissociation (Ionisation) nur in Verbindungen der Elemente der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems und in Verbindungen dieser Elemente mit Wasserstoff und den Halogenen vorkommt." Wir haben in Teil I dieser Untersuchung gezeigt, dass die Wasserstoffverbindungen der Halogene und des Schwefels zu der Klasse der ionisierenden Lösungsmittel gehören, so dass diese Klasse aus Verbindungen der Elemente der fünften, sechsten und siebenten Gruppe miteinander und mit Wasserstoff besteht.

Häufig hat man Versuche gemacht, um zu irgend einer allgemeinern Beziehung zu gelangen, welche die sogenannte „ionisierende" Kraft mit gewissen physikalischen Konstanten der reinen Lösungsmittel verknüpft.

So besteht nach Nernst und Thomson zwischen der dissociierenden Kraft und der Dielektrizitätskonstante eine nahe Verwandtschaft. Diese Beziehung zu vermuten, wurden diese Forscher durch die Betrachtung veranlasst, dass die Kraft, mit welcher zwei elektrisch geladene Körper sich anziehen oder abstossen, von der Grösse der Dielektrizitätskonstante des trennenden Mediums abhängt, und da die Ionen als elektrisch geladene Körper anzusehen sind, wird die zwei ungleiche Ionen anziehende Kraft schwächer und die Dissociation stärker sein, wenn das Lösungsmittel eine hohe, als wenn es eine niedrige Dielektrizitätskonstante besitzt.

Diese Erwartung wird nur teilweise in dem Parallelismus erfüllt, welcher für eine grosse Anzahl Lösungsmittel zwischen den fraglichen Eigenschaften besteht; so ist verflüssigtes Ammoniak, welches eine niedrige Dielektrizitätskonstante besitzt, für einige Stoffe ein besser dissociierendes Lösungsmittel als Wasser, das eine hohe Dielektrizitätskonstante hat; überdies ist die Mehrzahl der Elektrolyte in Wasser weit mehr dissociiert als in Blausäure oder in Wasserstoffsuperoxyd, obgleich die Dielektrizitätskonstante des Wassers geringer als die jeder dieser

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900).

Flüssigkeiten ist. Messungen der Dielektrizitätskonstante der Halogenwasserstoffsäuren oder des Schwefelwasserstoffs sind noch niemals gemacht worden.

Dutoit und Aston[1]) haben zu zeigen versucht, dass eine Ionisation nur in Lösungsmitteln vorkommt, in welchen die Moleküle associiert sind; aber obgleich zahlreiche Beispiele vorhanden sind, in welchen dieser Parallelismus zutrifft, ist er keineswegs eine allgemeine Regel. So sind Ammoniak und Schwefeldioxyd, obgleich sie nicht associierte Flüssigkeiten sind, imstande, leitende Lösungen zu bilden; und obwohl die Wasserstoffverbindungen von Brom, Jod und Schwefel nicht associiert sind, und Chlorwasserstoff associiert ist, können alle vier Verbindungen gleicherweise als leitende Lösungsmittel auftreten, während Phosphorwasserstoff, der associiert ist, diese Eigenschaft nicht besitzt.

Brühl[2]) hat nachgewiesen, dass ungesättigte Verbindungen im allgemeinen gut leitende Lösungsmittel sind. Die Betrachtung der nichtleitenden, ungesättigten Lösungsmittel Phosphorwasserstoff und Phosphortrichlorid und des leitenden, gesättigten Lösungsmittels Phosphoroxychlorid genügt, um zu zeigen, dass hier keine allgemeine Gesetzmässigkeit vorliegt.

Die Verdampfungswärme[3]) ist eine vierte Eigenschaft, der man zuschrieb, dass sie mit der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels in engem Zusammenhange stehe. In diesem Falle, ebenso wie in den vorher betrachteten, ist der Zusammenhang sehr dunkel, und es kommen viele Ausnahmen vor.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der innern Reibung sind bei den wässerigen Lösungen ungefähr gleich. Dies ist in Lösungen in den von uns untersuchten Lösungsmitteln nicht der Fall, obgleich auch in diesen ein Steigen der Temperatur eine Vermehrung der Leitfähigkeit und eine Abnahme der Zähigkeit bedingt. Es ist interessant, festzustellen, dass die Vermehrung der Leitfähigkeit in fast allen Fällen grösser als die Abnahme der Zähigkeit ist.

Die vorstehende Übersicht zeigt, dass jeder Versuch misslungen ist, den man machte, um die Kraft zur Bildung leitender Lösungen als eine Funktion des Lösungsmittels allein auszudrücken.

Es ist eine Tatsache von Bedeutung, dass jedes Lösungsmittel ein sehr deutliches selektives Verhalten bezüglich der Natur des leitenden gelösten Stoffes zeigt. So löst Wasser die meisten Salze auf, um den

[1]) Compt. rend. **125, 240** (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **27,** 319 (1898).
[3]) Obach, Phil. Mag. (5) **32,** 113 (1891).

Strom leitende Lösungen zu bilden; auch organische Körper, die nicht Salze sind, sind in vielen Fällen löslich, aber die Lösungen sind keine Leiter. Blausäure verhält sich ähnlich dem Wasser, aber in diesem Lösungsmittel sind nur wenige Salze mehr als in Spuren löslich. Ammoniak, Schwefeldioxyd und einige andere Lösungsmittel bilden leitende Lösungen nicht nur mit vielen Salzen, sondern auch mit einigen organischen Stoffen, die gewöhnlich nicht zu den Elektrolyten gerechnet werden. Die Halogenwasserstoffsäuren bilden anderseits leitende Lösungen mit nicht salzartigen organischen Stoffen ebenso wie mit Salzen der Ammoniumbasen; aber solche Lösungen entstehen nicht mit Metallsalzen.

Es ist daher augenscheinlich, dass die Fähigkeit, eine leitende Lösung zu bilden, eine Funktion sowohl des gelösten Stoffes, als auch des Lösungsmittels ist, und dies ist bei den verschiedenen Versuchen erkannt worden, die man angestellt hat, um die ionisierende Kraft eines Lösungsmittels mit seinem Bestreben zu verknüpfen, Verbindungen mit dem gelösten Stoffe zu bilden. In der Tat wurde Cady[1]) dazu geführt, die Leitfähigkeit von Lösungen in Ammoniak zu untersuchen, da er die Ähnlichkeit zwischen den Verbindungen des Kupfersulfats mit Wasser und mit Ammoniak bemerkte.

Kahlenberg und Schlundt[2]) äussern die Ansicht, dass die Leitfähigkeit auf der wechselseitigen Einwirkung des gelösten Stoffs und des Lösungsmittels aufeinander beruht; ein Versuch, einen experimentellen Beweis für diese Auffassung zu erhalten, ist von Patten[3]) gemacht worden.

Für viele Lösungsmittel können die Stoffe, die sich in ihnen auflösen und leitende Lösungen geben, ganz offenbar als solche bezeichnet werden, die mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen.

Als eine solche Klasse sind die Metallsalze durch ihre Neigung, mit Wasser Verbindungen zu bilden, charakterisiert, während die nicht salzartigen organischen Körper eine Klasse darstellen, die nicht fähig ist, solche Verbindungen zu bilden[4]). Viele Salze, aber nicht alle, welche Ammoniumverbindungen bilden, lösen sich in Ammoniak auf,

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **1**, 707 (1897).

[2]) Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902).

[3]) Journ. Phys. Chem. **6**, 554 (1902).

[4]) Die Ansicht, dass Verbindungen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels auch in Lösungen existieren, scheint beständig mehr Boden zu gewinnen; siehe Abegg (Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 353 ff. 1904); Morgan und Kanolt (Amer. Chem. Journ. **26**, 635. 1904) und Jones und Getman (Diese Zeitschr. **49**, 390. 1904).

um leitende Lösungen zu ergeben. Auf Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel weist auch das Verhalten vieler leitender Lösungen in Schwefeldioxyd deutlich hin, und Walden und Centnerszwer[1]) haben zwei solche Verbindungen, die Jodkalium und Schwefeldioxyd enthielten, isoliert und untersucht. Bei den Halogenwasserstoffsäuren finden wir, dass die einzigen leitenden Stoffe die Amine, Alkohole, Äther[2]), Ketone usw. sind, welche alle in Verbindung mit den Lösungsmitteln treten können. Unter den organischen Lösungsmitteln sind viele ähnliche Fälle beobachtet worden, und als Beispiel hierfür kann auf die Lösungen in Amylamin verwiesen werden[3]).

Das Studium des Verhaltens wässeriger Lösungen hat zu Arrhenius' Theorie der elektrolytischen Dissociation und zu van't Hoffs Theorie der Lösungen geführt; und zahlreiche Untersuchungen hat man angestellt, um diese Theorien zu erproben, wenn sie auf Lösungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln angewandt werden.

Als ein Ergebnis ist gefunden worden, dass, wie die Theorie verlangt, die meisten Stoffe, wenn sie in Ammoniak, Schwefeldioxyd, Blausäure und einigen andern Lösungsmitteln gelöst sind, ein Wachsen der Molekularleitfähigkeit, μ, mit der Verdünnung zeigen, aber dass in Lösungen einiger Stoffe in denselben Lösungsmitteln der entgegengesetzte Gang stattfindet. Dieser Unterschied im Verhalten kann daher nicht durch die Natur des Lösungsmittels allein bedingt werden; indessen, wenn wir die anorganischen Wasserstoffverbindungen als Lösungsmittel betrachten, finden wir, das μ normal variiert, d. h. mit der Verdünnung wächst, in Lösungen in Wasser und Ammoniak, nämlich in Wasserstoffverbindungen von Elementen der ersten Reihen des periodischen Systems, wogegen μ in Lösungen in den übrigen Wasserstoffverbindungen mit der Verdünnung abnimmt: hier ist also der Gang anomal[4]).

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln sind im allgemeinen mit den Leitfähigkeitsergeb-

---

[1]) Diese Zeitschr. **42,** 432 (1903).

[2]) Über Äther-*HCl*-Verbindung siehe Jüttner, Diese Zeitschr. **38,** **56** (1901).

[3]) Kahlenberg und Ruhoff, Journ. Phys. Chem. **7,** **254** (1903).

[4]) Unter anderem sind die folgenden Fälle von Lösungen beobachtet worden, in welchen die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung abnimmt: Silbernitrat, Kadmiumjodid und Eisenchlorid in Amylamin (Kahlenberg und Ruhoff, Journ. Phys. Chem. **1,** 284. 1903); Antimontribromid und Phosphorpentabromid in Brom (Plotnikoff, Journal der russ. Gesellsch. für Physik und Chemie **34,** **466.** 1902; **35,** 794. 1903); Chlorwasserstoff in Äther und in Amylalkohol (Kablukoff, Diese Zeitschr. **4,** 429. 1889); Chlorwasserstoff in Cineol (Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 1242. 1902) usw.

nissen nicht in Übereinstimmung, da viele leitende Lösungen bekannt sind, in welchen wider Erwartung der gelöste Stoff associiert zu sein scheint.

Die Betrachtung dieser Anomalien hat Kahlenberg zu dem Schluss veranlasst, dass die Theorie der elektrolytischen Dissociation auf die Mehrzahl der leitenden Lösungen nicht anwendbar ist.

Unser Ziel ist, zu zeigen, dass das anomale Verhalten von Lösungen in den von uns geprüften Lösungsmitteln einfach und folgerecht durch die Begriffe der Arrheniusschen Theorie erklärt werden kann, wenn man die Annahme macht, dass der ursprünglich aufgelöste Stoff, wenn er selbst unfähig ist, elektrolytische Dissociation zu erleiden, sich entweder polymerisiert oder mit dem Lösungsmittel vereint, um eine Verbindung zu bilden, die mehr als ein Molekül des gelösten Stoffes enthält, und dass dann sich je nachdem das Polymere oder die Verbindung als Elektrolyt verhält.

Diejenigen nicht salzartigen organischen Stoffe, die, in gewissen Lösungsmitteln gelöst, den Strom leiten können, sind von Walden[1]) in Rücksicht auf ihre gewöhnlich wohlbekannte Konstitution und ihr Verhalten in wässerigen Lösungen als anomal angesehen worden, aber wenn man die vorstehende Annahme der Bildung von Verbindungen machen will, sind diese Stoffe nicht mehr anomale Elektrolyte als Ammoniak, das mit Wasser die Verbindung Ammoniumhydroxyd gibt.

Man hat angenommen, dass die Existenz von Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel durch die in Rede stehende anomale Änderung der Molekularleitfähigkeit bewiesen wird; aber die folgenden Betrachtungen werden zeigen, dass ein Wachsen von μ mit der Verdünnung keinen Beweis für oder wider das Auftreten solcher Verbindungen liefert.

Nehmen wir an, dass zwischen dem gelösten Stoffe AB und dem Lösungsmittel CD eine Reaktion nach der Gleichung stattfinde:

$$AB + CD \rightleftarrows AB,\, CD,$$

und: a b c

seien die aktiven Massen der drei Stoffe.

Nun dürfen wir, falls ziemlich verdünnte Lösungen angewandt werden, b als konstant ansehen, so dass nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{c}{a}$ konstant ist.

Wenn jetzt die Leitfähigkeit auf der Dissociation der Verbindung $ABCD$ beruht, wird die Zahl der dissociierten Moleküle durch ac ge-

[1]) Diese Zeitschr. 43, 385 (1903).

geben, wo α der Grad der elektrolytischen Dissociation ist; aber es ist $c = Ka$; daher ist die Konzentration der Ionen gleich $p\alpha Ka$, wenn p die Anzahl der aus einem Molekül des gelösten Stoffes entstandenen Ionen ist.

Nun ist aber die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Lösung der Ionenkonzentration proportional, und daher:

$$\varkappa = p\alpha k K a = \alpha K' a, \tag{1}$$

und da die Molekularleitfähigkeit:

$$\mu = \frac{\varkappa}{a} = \alpha K'$$

ist, so muss sie mit α variieren, d. h. sie muss mit der Verdünnung zunehmen, auch wenn eine Verbindung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel gebildet wird.

Dies ist z. B. in einer wässerigen Lösung von Ammoniak der Fall, auf die wir später zurückkommen werden.

Wenn wir jedoch annehmen, dass zwei oder mehr Moleküle von AB sich zu einer Verbindung vereinigen, welche elektrolytische Dissociation erleidet, da AB selber den Strom nicht leiten kann, dann kann die Molekularleitfähigkeit mit der Verdünnung abnehmen, mag das Lösungsmittel in die Zusammensetzung der elektrolytischen Verbindung eingehen oder nicht.

Betrachten wir die zwei Fälle:

1. Eine Verbindung von n Molekülen des gelösten Stoffes mit m Molekülen des Lösungsmittels wird nach der Gleichung:

$$n(AB) + m(CD) \rightleftarrows (AB)_n(CD)_m$$

gebildet, wobei die aktiven Massen:

$$a \qquad b \qquad \text{und} \qquad c \qquad \text{seien.}$$

Wenn wir dann wieder genügend verdünnte Lösungen betrachten, kann b als konstant angesehen werden, und es ist:

$$ka^n = k'c \quad \text{oder:} \quad c = Ka^n.$$

Tritt elektrolytische Dissociation ein, so dass der Bruchteil α[1]) der

---

[1]) Bei der Entwicklung dieser Beziehung ist über die Natur der Ionisation des Elektrolyten keine Voraussetzung gemacht worden.

Wenn wir z. B. den zweiten Fall betrachten, gibt es eine Anzahl von Arten, auf die die Verbindung $A_n B_n$ in Ionen zerfallen kann.

$$\text{So} \qquad 1. \qquad A_n B_n \rightleftarrows \overset{+}{A_n B_{n-1}} + \overset{-}{B},$$

Verbindung ionisiert wird, dann ist, wie vorher, die Ionenkonzentration:

$$= pac = paKa^n.$$

Die spezifische Leitfähigkeit ist:

$$\varkappa = pk'a\ Ka^n = aK'a^n. \qquad (2)$$

Die Molekularleitfähigkeit:

$$\mu = \frac{\varkappa}{a} = aK'a^{n-1},$$

und da die Verdünnung:

$$V = \frac{1}{a},$$

$$\varkappa = aK'V^{-n}$$

oder:

$$\varkappa . V^n = aK'.$$

2. Eine Verbindung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel tritt nicht ein, aber ein sich ionisierendes Polymeres des gelösten Stoffes wird gebildet. In diesem Falle ist die Gleichung:

$$nAB \rightleftarrows A_n B_n,$$

die aktiven Massen sind: a und c,

und nach dem Gesetz der Massenwirkung gilt:

$$ka^n = k'c \text{ und } c = Ka^n,$$

was zu demselben Ausdruck wie vorher führt, nämlich:

$$\varkappa = aK'a^n, \quad \mu = aK'a^{n-1} \quad \text{und} \quad \varkappa V^n = aK'.$$

Da nun die Zahl der Moleküle immer mit der Dissociation zunimmt, muss α mit der Verdünnung wachsen, in welcher Weise auch die Dissociation erfolgt; aber den Fall ausgenommen, dass die Zunahme von α grösser als die durch die Verdünnung hervorgebrachte Verminderung von a^{n-1} ist, muss die Summe der Wirkungen, welche auf der Änderung von α und a^{n-1} in der Gleichung:

$$\mu = aK'a^{n-1}$$

$$2. \quad A_n B_n \rightleftarrows \overset{n.(+)}{A_n} + \overset{(-)}{nB},$$

und allgemein

$$3. \quad A_n B_n \rightleftarrows \overset{r.(+)}{A_n B_{n-r}} + \overset{(-)}{rB}.$$

Wenn die Dissociation nach der ersten dieser Gleichungen eintritt, ergeben sich zwei Ionen aus der Dissociation von einem Molekül des Elektrolyten.

Nach der zweiten Gleichung wäre die Anzahl der Ionen $(n+1)$, und allgemein ist die Anzahl $(r+1)$.

Welchen Wert r auch haben mag, die Zahl der anwesenden Ionen ist durch $\alpha(r+1)$ gegeben und daher proportional zu α.

beruhen, eine Verminderung von μ mit wachsender Verdünnung herbeiführen.

Daher folgt, dass die Molekularleitfähigkeit mit der Verdünnung bei einer solchen leitenden Lösung abnehmen kann, in welcher der Elektrolyt eine Verbindung von zwei oder mehr Molekülen des gelösten Stoffes ist, mag sie ein einfaches Polymeres oder eine ein oder mehr Moleküle des Lösungsmittels enthaltende Verbindung sein.

Aus der Gleichung: $\varkappa = aK'a^n$

folgt auch, dass bei einer Lösung, in welcher die elektrolytische Dissociation fast vollständig wäre, in welcher a sich daher nur wenig änderte, die spezifische Leitfähigkeit der Lösung sehr nahe der n^{ten} Potenz der Konzentration des gelösten Stoffes proportional sein würde; für solche Lösungen haben wir daher die Beziehung:

$$\frac{\varkappa}{a^n} = \varkappa V^n = K'.$$

Obgleich wir gezeigt haben, dass es nicht notwendig ist, dass Vereinigung mit dem Lösungsmittel eintritt, um einen anomalen Gang von μ zu erzeugen, erkennen wir nichtsdestoweniger, dass die Bildung solcher Verbindungen[1]) die beste Erklärung des Verhaltens von Lösungen organischer Stoffe in den Halogenwasserstoffsäuren und in Schwefelwasserstoff bietet.

Wir sind zu diesem Schluss durch die Betrachtung folgender Tatsachen gekommen:

1. Es werden grosse Wärmemengen entwickelt, wenn zu einem dieser Lösungsmittel leitende lösliche Stoffe hinzugefügt werden. Diese Wärmeentwicklung zeigt, wie wir annehmen, eine chemische Vereinigung an.

2. Verbindungen, die eine verschiedene Zahl von Molekülen des Lösungsmittels enthalten, sind isoliert worden[2]).

3. Die Ionisation einer Verbindung, wie $[(CH_3)_2CO]_nHBr$, ist viel leichter als die eines einfachen Polymeren, wie $[(CH_3)_nCO]_n$, zu verstehen.

Um die vorhergehenden Schlüsse auf einen speziellen Fall anzuwenden, wollen wir eine Lösung von Aceton in Bromwasserstoff betrachten.

Nach unserer Hypothese enthält eine solche Lösung eine Verbin-

[1]) Siehe auch **Walker**, Journ. Chem. Soc. **85**, 1082 (1904) und **Walker, McIntosh** und **Archibald**, Journ. Chem. Soc. **85**, 1098 (1904).

[2]) **Archibald** und **McIntosh**, Journ. Chem. Soc. **85**, 919 (1904).

dung von Aceton und Bromwasserstoff, deren Formel wir als $Ac_3(HBr)_m$ annehmen wollen.

Diese Verbindung dissociiert sich gleichzeitig auf zwei verschiedene Arten, indem eine gewisse Anzahl Moleküle in Aceton und Bromwasserstoff zerfällt, und andere Moleküle sich in Ionen dissociieren, und das Verhältnis der Anzahlen der Moleküle, welche je die betreffende Dissociation erleiden, wird konstant sein.

Wenn wir die Gleichung $\mu = \alpha K' a^2$ anwenden, sehen wir, dass die Molekularleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration des Acetons wachsen wird, indem die Vermehrung — bei Vernachlässigung der Änderung von α — dem Quadrat der Konzentration proportional ist. In ähnlicher Weise sehen wir, dass, wenn α fast konstant ist, die spezifische Leitfähigkeit dem Kubus der Acetonkonzentration proportional sein wird. Wenn jedoch α nicht konstant ist, dann wird $\varkappa/\alpha$ dem Kubus der Acetonkonzentration proportional sein.

Dieser Begriff einer intermediären Verbindung, die imstande ist, auf verschiedene Weise zu zerfallen, ist den Chemikern keineswegs neu, und die Lösung von Ammoniak, auf die wir uns bereits bezogen haben, liefert ein Beispiel für einen solchen Fall, welcher in vieler Hinsicht dem vorstehenden analog ist.

Die in dieser Lösung gebildete Verbindung ist Ammoniumhydroxyd, und die Dissociationen sind:

$$1.\quad NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O;$$
$$2.\quad NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Die Beziehung zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Konzentration ist für eine solche Lösung bereits in Gleichung (1) $\varkappa = \alpha K' a$ entwickelt, die ein besonderer Fall von Gleichung (2) ist. Hier ist wieder:

$$\mu = \frac{\varkappa}{a} = \alpha K',$$

so dass:

$$\alpha = \frac{\mu}{K'}\text{; aber } \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty},$$

so dass K' einfach die Molekularleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist.

Um die Schlüsse zu prüfen, zu denen wir gelangt sind, müssen wir die Konzentration des unassociierten gelösten Stoffes für jede Verdünnung kennen.

In einem Liter des Lösungsmittels seien A Grammoleküle des Stoffes aufgelöst, und dabei mögen c Grammoleküle der elektrolytischen Verbindung gebildet werden; hierbei seien n Moleküle des Stoffes für

ein Molekül der Verbindung erforderlich. Dann werden nach eingetretenem Gleichgewicht nc Moleküle des gelösten Stoffes verbraucht worden sein, so dass die Gleichgewichtsbedingung:

$$k(A - nc)^n = k'c$$

oder:

$$c = K(A - nc)^n$$

ist, und der allgemeine Ausdruck für die spezifische Leitfähigkeit wird:

$$\varkappa = \alpha K'(A - nc)^n.$$

Eine Lösung irgend eines Stoffes in einer der Halogenwasserstoffsäuren mit hoher Leitfähigkeit ist noch nicht gefunden worden, eine Tatsache, welche durch eine der folgenden drei Ursachen begründet werden kann, dass entweder 1. die Konzentration, oder 2. der Ionisationsgrad des Elektrolyten klein ist, oder 3. dass die Ionengeschwindigkeiten sehr gering sind.

Falls wir die erste als wahrscheinlichste Ursache annehmen, wird $A - nc$ nicht sehr von A abweichen, und wir können ohne merklichen Fehler die Werte für die Gesamtkonzentration benutzen, wenn wir die obige Gleichung auf unsere Resultate anwenden.

Dies ist geschehen, indem die Gleichung in der Form $\varkappa V^n = \alpha K'$ benutzt wurde, und die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tabellen 17 und 18 gegeben.

Tabelle 17 enthält die Werte von V und $\varkappa V^n$ (oder $\alpha K'$) für diejenigen Lösungen, in denen $n = 2$ ist, d. h. zwei Moleküle des gelösten Stoffes sich mit dem Lösungsmittel verbinden, um ein Molekül des Elektrolyten zu bilden. Tabelle 18 enthält den entsprechenden Wert für die Lösungen, in denen $n = 3$ ist.

Man wird bemerken, dass in manchen Fällen die Zahlen einen recht unregelmässigen Gang aufweisen. Dies ist auf Grund der Tatsache zu erwarten, dass die Messungen der Leitfähigkeit und der Konzentration mit beträchtlichen experimentellen Fehlern behaftet sind. Diese Fehler suchten wir nicht wieder besonders zu vermeiden, da unser Ziel vielmehr war, die Art der Veränderung von μ mit V sicher zu stellen, als genaue Messungen zu erhalten, die bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis keinen besondern Wert besitzen würden.

Die Zahlen für K bei sehr hoher Verdünnung sind in manchen Fällen zur Prüfung unserer Hypothese ganz wertlos, und zwar wegen des ausserordentlichen Einflusses sehr kleiner Beobachtungsfehler bei diesen Verdünnungen.

Die in den Tabellen 17 und 18 enthaltenen Resultate sind in den Figg. 21, bzw. 22 graphisch dargestellt.

Tabelle 17.

V	$\alpha K' = \varkappa V^2$	V	$\alpha K' = \varkappa V^2$
Acetonitril in Chlorwasserstoff.			
21·7	32·8	2·17	14·8
8·33	20·3	1·09	8·8
4·73	18·5	0·81	8·3
3·22	17·0		
Acetamid in Chlorwasserstoff.			
29·4	46·7	2·86	23·4
12·8	40·0	2·13	20·0
8·62	36·8	1·54	16·6
4·65	29·6	0·95	11·5
4·15	28·7	0·51	6·42
Triäthylammoniumchlorid in Chlorwasserstoff.			
71·4	128·6	7·69	334
37·0	667	6·13	316
20·4	465	5·00	302
16·1	437	4·25	285
11·6	365	3·64	281
9·43	343	2·99	254
Blausäure in Chlorwasserstoff.			
41·4	21·6	4·90	10·3
21·3	19·6	4·10	11·5
14·1	14·0	3·12	11·5
10·2	11·0	2·56	11·5
9·2	12·0	1·79	10·4
7·35	10·9	1·23	9·4
Äther in Chlorwasserstoff.			
12·5	1·75	1·09	2·22
5·0	1·15	0·88	1·93
3·12	1·22	0·72	2·08
1·92	1·82	0·61	1·88
1·45	2·05		
Tetramethylammoniumchlorid in Bromwasserstoff.			
200	1080	10·5	131·0
21·3	190·0	9·4	125·0
14·1	149·0		
Tetramethylammoniumbromid in Bromwasserstoff.			
62·3	43·7	11·8	14·8
34·5	25·0		
Tetramethylammoniumjodid in Bromwasserstoff.			
62·5	546	22·1	290
34·5	360		
Triäthylammoniumchlorid in Bromwasserstoff.			
143·0	27·4	5·26	17·3
50·0	11·0	3·33	16·4
27·7	13·8	2·17	13·5
15·6	12·9	16·1	13·3
8·33	16·6		

V	$\alpha K' = \varkappa V^2$	V	$\alpha K' = \varkappa V^2$
Äther in Bromwasserstoff.			
16·6	0·083	1·23	0·187
5·55	0·078	1·03	0·170
4·00	0·096	0·68	0·124
2·00	0·212	0·47	0·341
1·54	0·199		
Acetamid in Bromwasserstoff.			
90·9	5·94	6·66	6·25
58·8	5·88	3·85	5·65
23·3	6·3	3·03	5·45
14·5	6·1	2·08	4·92
10·2	5·8	1·41	4·45
Acetonitril in Bromwasserstoff.			
33·3	4·61	1·47	6·8
4·76	5·15	1·22	6·7
3·70	4·80	0·96	6·7
2·50	6·2	0·72	7·2
1·85	6·4		
Äthylpropionat in Bromwasserstoff.			
12·15	0·62	2·63	2·16
7·14	1·14	1·92	2·30
5·26	2·00	1·39	2·28
3·45	1·7		
***o*-Nitrotoluol in Bromwasserstoff.**			
25	1·00	3·85	0·71
16·6	1·16	2·38	1·06
12·5	0·87	1·50	1·00
11·1	1·11	0·92	0·94
8·33	0·92	0·66	0·845
Piperidin in Schwefelwasserstoff.			
9·09	0·18	0·75	0·34
1·18	0·34	0·64	0·31
0·90	0·35	0·55	0·28
Tetraäthylammoniumchlorid in Schwefelwasserstoff.			
34·5	59·4	3·32	13·4
11·0	37·6	2·93	11·3
4·25	16·4		

Tabelle 18.

V	$\varkappa V^2$	V	$\varkappa V^2$
Aceton in Bromwasserstoff.			
8·33	6·94	1·64	6·2
5·00	8·50	1·35	5·9
3·23	8·03	1·07	4·9
2·00	5·6	0·75	3·2

V	$\varkappa V^2$	$\alpha K' = \varkappa V^3$	V	$\varkappa V^2$	$\alpha K' = \varkappa V^3$
		Triäthylammoniumchlorid in Jodwasserstoff.			
27·8	1·95	54	5·55	6·38	35·4
21·7	2·4	52	4·50	6·16	30·0
15·4	3·56	55	3·85	7·35	28·3
10·4	4·47	47	3·13	7·42	23·4
8·55	5·56	47·5	2·50	7·42	18·6
7·14	5·71	41	2·17	7·77	16·9
		Äther in Jodwasserstoff.			
10·0	0·2	2·0	1·49	1·65	2·46
5·88	0·41	2·42	1·25	1·75	2·19
3·33	0·73	2·44	1·06	1·90	2·01
2·46	1·50	2·69	0·88	1·94	1·70
1·79	1·50	2·69			
		Äthylbenzoat in Jodwasserstoff.			
16·6	0·233	3·86	2·56	4·22	10·8
7·14	1·22	8·67	2·04	4·69	9·6
4·76	2·23	10·6	1·66	4·94	8·2
3·45	3·54	12·1	1·37	4·93	0·68
		Triäthylammoniumchlorid in Schwefelwasserstoff.			
71·4	8·6	61·3	4·00	3·48	13·9
12·8	2·69	34·4	3·13	3·66	11·5
8·33	2·75	22·9	2·50	3·95	9·88
		Nikotin in Schwefelwasserstoff.			
66·7	2·0	—	2·27	2·86	1·96
14·3	2·57	—	1·92	2·96	1·84
6·67	2·40	2·67	1·03	2·79	0·81
4·00	2·64	2·56			

Fig. 23 enthält typische Kurven, die die Veränderung von $\varkappa V = \mu$ mit V zeigen für:

1. in den Halogenwasserstoffsäuren aufgelöste Stoffe,
2. Chlorkalium in Wasser,
3. Natriumcarbonat in Wasser,
4. eine Lösung von Ammoniak in Wasser.

Die Ähnlichkeit zwischen der Änderung von $\varkappa V^2$ (oder $\varkappa V^3$) mit der Verdünnung für Lösungen in den Halogenwasserstoffsäuren und derjenigen von $\varkappa V = \mu$ für wässerige Lösungen ist sofort ersichtlich.

Da in jenem Falle $\varkappa V^2 = \alpha K'$ und in diesem $\mu = \varkappa V = \alpha \mu_\infty$ ist, und da sowohl μ_∞ als K' Konstanten sind, ist es augenscheinlich, dass beide Arten Kurven eine Änderung von α darstellen, und dass K' den Wert der Molekularleitfähigkeit der „elektrolytischen Verbindung" bei unendlicher Verdünnung bedeutet.

Obgleich die meisten Kurven in den Figg. 21 und 22 denen für wässerige Lösungen analog sind, weisen einige von ihnen einen Maxi-

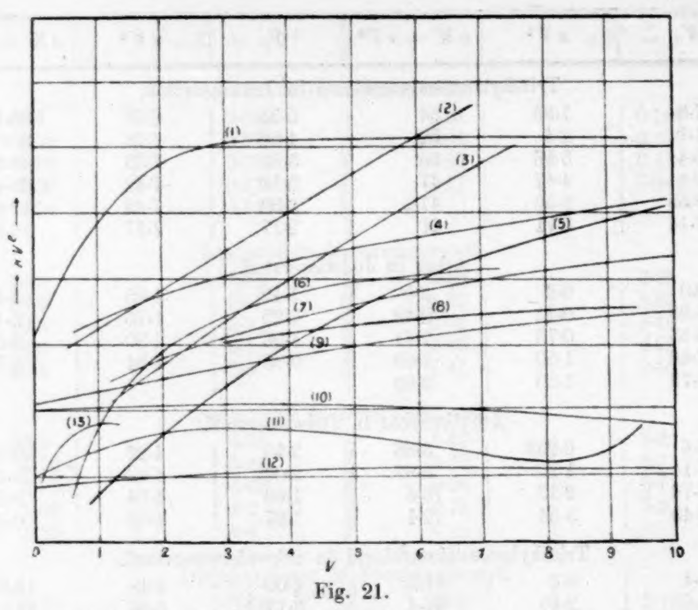


Fig. 21.

(1) Acetamid in Bromwasserstoff.
(2) Tetramethylammoniumbromid in Bromwasserstoff.
(3) Tetramethylammoniumjodid in Bromwasserstoff.
(4) Acetonitril in Chlorwasserstoff.
(5) Tetramethylammoniumchlorid in Schwefelwasserstoff.
(6) Acetamid in Chlorwasserstoff.
(7) Triäthylammoniumchlorid in Chlorwasserstoff.
(8) Tetramethylammoniumchlorid in Bromwasserstoff.
(9) Blausäure in Chlorwasserstoff.
(10) Äther in Chlorwasserstoff.
(11) Triäthylammoniumchlorid in Bromwasserstoff.
(12) *o*-Nitrotoluol in Bromwasserstoff.
(13) Piperidin in Schwefelwasserstoff.

malwert für $\varkappa V^n$ auf, während andere ausserordentlich steil sind und so auf eine sehr schnelle Zunahme des Wertes von α hinweisen.

Diese Unregelmässigkeiten sind zu erwarten, da wir, wie bereits bemerkt, gezwungen sind, bei der Berechnung von $\varkappa V^n$ die Gesamtkonzentration statt derjenigen des nichtassociierten Stoffes zu benutzen.

Es ist auch möglich, dass mehr als eine Art einer elektrolytischen Verbindung in einer gegebenen Lösung gebildet wird, wie z. B. die Verbindungen $ABCD$ und $(AB)_2CD$; in diesem Falle wird die gesamte Leitfähigkeit die Summe der Leitfähigkeiten sein, die auf der Ionisation jeder dieser Verbindungen beruhen. In einem solchen Falle wie diesem

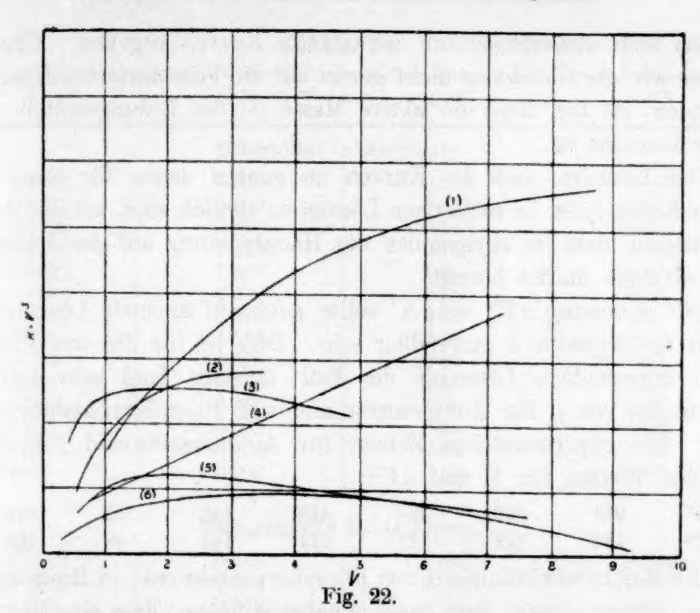


Fig. 22.

(1) Triäthylammoniumchlorid in Jodwasserstoff.
(2) Nikotin in Schwefelwasserstoff.
(3) Äther in Jodwasserstoff.
(4) Triäthylammoniumchlorid in Schwefelwasserstoff.
(5) Äthylbenzoat in Jodwasserstoff.
(6) Aceton in Bromwasserstoff.

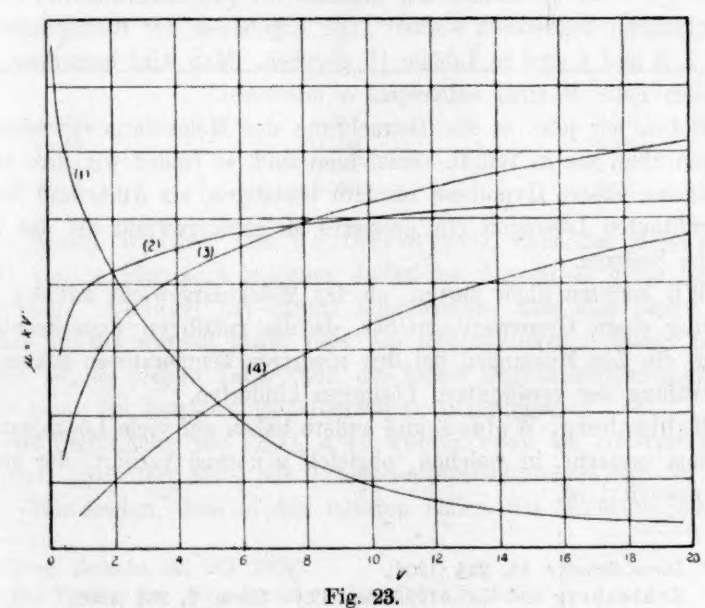


Fig. 23.

müssten sich ausserordentlich verwickelte Kurven ergeben. Überdies können wir die Gleichung nicht genau auf die konzentrierten Lösungen anwenden, da für diese die aktive Masse (b) des Lösungsmittels nicht länger konstant ist.

Die Tatsache, dass die Kurven im ganzen denen für einen einfachen Elektrolyten in wässeriger Lösung so ähnlich sind, scheint darauf hinzuweisen, dass im allgemeinen die Hauptwirkung auf der Ionisation eines einzigen Stoffes beruht.

Die Gleichung $\varkappa V^n = \alpha K'$ sollte auch auf anomale Lösungen in andern Lösungsmitteln anwendbar sein. Dies ist für die von Plotnikoff[1]) untersuchten Lösungen der Fall; derselbe fand sehr anomale Änderungen von μ für Antimontribromid und Phosphorpentabromid in Brom. Die experimentellen Zahlen für Antimontribromid führen zu folgenden Werten für V und $\varkappa V^n$:

V	251	312	356	418	445	552	918
$\varkappa V^3$	154	178	171	174	164	98	168

Die Molekularleitfähigkeit von Phosphorpentabromid in Brom ändert sich so unregelmässig, dass man annehmen muss, dass eine störende Wirkung die Zahlen wertlos macht.

Ein anderes Lösungsmittel, in dem μ mit der Konzentration zunimmt, ist Amylamin[2]), und die Gleichung ist auf die Messungen der Leitfähigkeit für Kadmiumjodid, Eisenchlorid und Silbernitrat in diesem Lösungsmittel angewandt worden. Die Ergebnisse der Rechnungen für $n = 2$, 3 und 4 sind in Tabelle 19 gegeben. Man wird bemerken, dass in jedem Falle Maxima auftreten.

Gehen wir jetzt zu der Betrachtung der Molekulargewichtsbestimmungen über, die in Teil II. verzeichnet sind, so finden wir, dass einige von diesen unsere Hypothese insofern bestätigen, als Äther und Aceton in verdünnten Lösungen ein grösseres Molekulargewicht als das theoretische besitzen.

Wir konnten nicht dartun, ob das Molekulargewicht mit der Verdünnung einen Grenzwert erreicht, da die zufälligen experimentellen Fehler, die den Messungen bei den niedrigen Temperaturen zukommen, die Prüfung der verdünntern Lösungen hinderten.

Kahlenberg, Walden und andere haben auf viele Lösungen aufmerksam gemacht, in welchen, obgleich μ normal variiert, der gelöste Stoff associiert ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. 48, 224 (1904).

[2]) Kahlenberg und Ruhoff, Journ. Phys. Chem. 7, 254 (1903).

Tabelle 19.

V	$\varkappa V$	$\varkappa V^2$	$\varkappa V^3$
Silbernitrat in Amylamin.			
0·4001	0·530	0·212	0·085
0·4351	0·639	0·278	0·121
0·5096	0·870	0·443	0·226
0·6206	1·128	0·700	0·434
0·8629	1·402	1·21	0·021
1·158	1·476	1·71	1·98
1·685	1·376	2·32	3·91
2·302	1·144	2·63	6·06
2·850	0·908	2·59	7·37
3·261	0·744	2·43	7·91
6·330	0·168	1·06	6·73
11·45	0·038	0·44	4·98
31·07	0·008	0·24	7·72
81·63	0·002	0·16	1·33
Kadmiumjodid in Amylamin.			
0·7810	0·465	0·363	0·284
0·8909	0·534	0·476	0·424
1·095	0·542	0·594	0·650
1·237	0·480	0·594	0·735
1·450	0·346	0·502	0·728
1·738	0·187	0·325	0·565
2·473	0·034	0·084	0·208
5·482	0·002	0·011	0·055

V	Δ	ΔV
Eisenchlorid in Amylamin.		
5·021	0·217	1·09
13·43	0·158	2·12
18·34	0·138	2·53
27·05	0·086	2·32

So fanden Walden und Centnerszwer[1]), dass das Molekulargewicht von in Blausäure gelöstem Jodkalium doppelt so gross ist als das normale. Abegg[2]) hat darauf hingewiesen, dass dies durch die Annahme erklärt werden kann, dass die undissociierte Substanz polymerisiert ist; in diesem Falle kann ein hohes Durchschnittsmolekulargewicht sogar bei beträchtlicher Ionisation vorkommen.

Eine Verbindung von $(KJ)_4$ z. B. würde, wenn sie vollständig in zwei Ionen dissociiert wäre, ein Durchschnittsmolekulargewicht von 332 haben. Wir finden, dass in den meisten Fällen das Molekulargewicht

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 513 (1902).

[2]) Die Theorie der elektrolytischen Dissociation S. 103.

mit wachsender Konzentration zunimmt, und obgleich die entgegengesetzte Änderung in verdünnter wässeriger Lösung eintritt, ist dieser Gang derselbe wie der in konzentriertern wässerigen Lösungen.

Dies wird aus dem folgenden Vergleich der Zahlen für in Bromwasserstoff gelöstes Aceton mit denen für in Wasser gelöstes Lithiumbromid ersichtlich; letztere Zahlen sind einer kürzlich erschienenen Arbeit von Jones und Getman[1]) entnommen.

a. Aceton in Bromwasserstoff:

c = Konzentration in g-Molekülen pro Liter = 0·51, 1·17, 1·85, 2·56;

$\frac{\Delta}{c}$ = Molekulardepression = 4·5, 4·5, 6·5, 11·5.

b. Lithiumbromid in Wasser:

c = 0·48, 0·97, 1·94, 3·88;

$\frac{\Delta}{c}$ = 4·07, 4·41, 5·31, 7·86.

Jones und Getman schreiben die augenscheinliche Zunahme in der Zahl der Moleküle in konzentrierterer Lösung der Bildung von Hydraten in der Lösung zu.

Das niedrige Molekulargewicht, das wir für Triäthylammoniumchlorid in Schwefelwasserstoff gefunden haben, ist, obgleich auf den ersten Blick mit der Hypothese der Association schwierig in Einklang zu bringen, mit ihr nicht unvereinbar.

Wenn so die Verbindungsbildung und nachfolgende Dissociation nach dem allgemeinen Schema:

$$nAB + mCD \rightleftarrows (AB)_n(CD)_m$$

$$m \cdot \oplus \quad \ominus$$

und: $$(AB)_n(CD)_m \rightleftarrows (AB)_n C_m + mD$$

eintritt, und wenn die Dissociation fast vollständig wäre, ist es klar, dass, falls m gleich oder grösser als n ist, eine grössere Anzahl von Molekülen als n gebildet werden würde, und daher würde der Durchschnittswert kleiner als das theoretische Molekulargewicht sein.

Wir können keine Auskunft darüber geben, warum Toluol, wenn es in Chlorwasserstoff gelöst ist, ein so niedriges Molekulargewicht besitzt, obgleich es den Strom durchaus nicht leitet. Ähnliche Fälle sind von Kahlenberg beobachtet worden, ohne dass für sie eine Erklärung vorgeschlagen worden wäre.

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 390 (1904).

Eine mögliche Erklärung des anomalen Ganges der Molekularleitfähigkeit könnte man in der Annahme sehen, dass, wenn Aceton und Äther zu Bromwasserstoff hinzugefügt wird, das Aceton oder der Äther als ionisierendes Lösungsmittel auftritt, und der Bromwasserstoff ionisiert wird. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint die tatsächlich stattfindende Änderung von μ als normal. Diese Erklärung erweist sich jedoch als unzulässig, wenn wir die Versuche über die Überführungszahlen betrachten.

So wird bei der Elektrolyse von Äther in Bromwasserstoff die Abscheidung von 1 g-Molekül Silber durch den Strom von einer Überführung von 0·8 g-Molekül Äther an die Kathode begleitet. Aber wenn der Äther nicht an der Elektrolyse teilnähme, würde dasselbe Resultat durch die Überführung einer genügenden Menge Brom als Anion von der Kathode an die Anode erhalten worden sein.

Eine einfache Rechnung zeigt jedoch, dass, um dies zu bewerkstelligen, nicht weniger als 23 g-Moleküle Brom für jedes g-Molekül Silber übergeführt werden müssten.

Nun haben wir gezeigt, dass das Faradaysche Gesetz für Lösungen in Bromwasserstoff gültig ist, und demgemäss schliessen wir, dass der Äther an dem Transport des Stromes teilnimmt, und dass die Leitung nicht auf der Ionisation des Bromwasserstoffs beruht.

Auch über die Konstitution des Elektrolyten wird durch die Überführungszahl Aufschluss gegeben. Wenn wir wieder in Bromwasserstoff gelösten Äther betrachten, so gibt es in der Lösung einen Elektrolyten von der Formel $[(C_2H_5)_2O]_2(HBr)_n$, welcher sich entweder:

1. in $H^{\cdot}$-Ionen und ein komplexes Anion $[(C_2H_5)_2O]_2Br_n$, oder
2. in Br'-Ionen und ein komplexes Kation $[(C_2H_5)_2O]_2H_n$

dissociieren kann.

Wenn jenes der Fall ist, wird der Äther an die Anode als ein Bestandteil eines komplexen Anions übergeführt werden; im letztern Falle wird er an die Kathode als ein Bestandteil eines komplexen Kations wandern.

Der Versuch hat bewiesen, dass letzteres nicht nur für Äther, sondern auch für die andern untersuchten Stoffe eintritt.

Man hat gefunden, dass die Kationüberführungszahl mit der Konzentration beträchtlich zunimmt. Dieses Anwachsen kann leicht erklärt werden, wenn wir mit Jones und Getman (loc. cit.) annehmen, dass die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels, die mit einem Molekül des gelösten Stoffes zusammentreten, in der verdünntern Lösung grösser ist.

Nach der Theorie von Abegg und Bodländer[1]) würde die sich ergebende Änderung der Konstitution des Elektrolyten wie folgt begründet werden.

Jedes Salz, in welchem ein Ion viel schwächer ist als das andere, zeigt ein Bestreben, komplexe Ionen durch Anlagerung eines neutralen Moleküls an das schwächere Ion zu bilden. In den in Rede stehenden Lösungen wäre das schwächere Ion ohne Zweifel das komplexe Kation, welches, wenn die aktive Masse des Lösungsmittels (neutrale Moleküle) durch Verdünnung zunähme, danach streben würde, durch Addition von mehr Molekülen des Lösungsmittels noch mehr komplex zu werden. Die Wirkung dieser vermehrten Komplexität würde sein, dass die Schnelligkeit des Ions vermindert wäre, ohne eine Änderung seiner Ladung, und dass auch die Konzentrationsänderung an der Kathode wegen des Transports neuer Moleküle des Lösungsmittels zur Kathode abnehmen würde. Beide Wirkungen würden eine Verminderung der Kationüberführungszahl verursachen, da die Lösung verdünnt würde.

Man wird bemerken, dass diese Erklärung eine Änderung der aktiven Masse des Lösungsmittels in sich schliesst, und, was von Bedeutung ist, die Messung der Überführungszahl war nur in solchen Lösungen möglich, welche so konzentriert waren, dass die Annahme einer konstanten aktiven Masse des Lösungsmittels nicht länger gerechtfertigt war.

Die Geschwindigkeit der verschiedenen Ionen konnten wir nicht berechnen, sogar auch nicht annähernd, da wir keine Mittel hatten, die wirkliche Natur, Konzentration oder den Grad der Dissociation der entsprechenden Elektrolyten zu bestimmen.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Seiten enthalten einen Bericht über Messungen der Dampfdrucke, Dichtigkeiten, Oberflächenenergien und Zähigkeiten der verflüssigten Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor.

Die lösende Kraft dieser Stoffe ist auch untersucht worden, und wir haben gezeigt, dass alle mit Ausnahme von Phosphorwasserstoff als ionisierende Lösungsmittel auftreten können, und die Leitfähigkeit, das Molekulargewicht und die Überführungszahl einiger gelöster Stoffe ist gemessen worden.

Die Ergebnisse der Messungen sind, obgleich anomal, mit der Ionentheorie nicht unvereinbar, da wir folgendes gezeigt haben:

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

1. Wenn in einer gegebenen Lösung der Elektrolyt eine Verbindung ist, die n Moleküle des gelösten Stoffes enthält, wird die Konzentration dieser Verbindung der n-ten Potenz der Konzentration des gelösten Stoffes proportional sein, und daher wird der Ausdruck für die Molekularleitfähigkeit des Elektrolyten $\varkappa V^n$ anstatt $\varkappa V$. Wir haben auch dargetan, dass $\varkappa V^n = a K'$, und dass daher die Molekularleitfähigkeit des Elektrolyten mit der Verdünnung in diesen Lösungen in ähnlicher Weise wie in wässerigen zunimmt.

Die Änderung der Molekularleitfähigkeit des Elektrolyten mit der Verdünnung ist wahrscheinlich infolge des Auftretens von Verbindungen verwickelt, welche eine verschiedene Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels bei verschiedenen Verdünnungen enthalten.

2. Der Mangel an Übereinstimmung zwischen den Leitfähigkeits- und Siedepunktsmessungen ist eine notwendige Folge des Auftretens von Polymeren oder Verbindungen in der Lösung und kann als Beweis der Existenz solcher Verbindungen angesehen werden.

3. Die Leitung organischer Stoffe, wenn sie in den Halogenwasserstoffsäuren gelöst sind, wird am besten durch die Bildung elektrolytischer Verbindungen des organischen Stoffes mit dem Lösungsmittel erklärt. Messungen der Überführungszahlen haben gezeigt, dass der organische Stoff als ein Bestandteil des komplexen Kations zur Kathode geführt wird.

Zum Schluss wünschen wir, Herrn Prof. B. J. Harrington, Direktor des chemischen Laboratoriums der McGill-Universität, und Herrn Prof. John Gibson vom Heriot Watt College für die uns erwiesenen Gefälligkeiten und ihr gütiges Interesse an der Arbeit unsern Dank auszusprechen. Herrn Prof. John Cox, Direktor des physikalischen Laboratoriums der McGill-Universität, sind wir ebenfalls Dank schuldig für die Benutzung der Apparate und die freundliche Versorgung mit grossen Mengen flüssiger Luft. Wir wünschen auch, unsern Dank dem Research Grant Committee of the Chemical Society für eine dem einen von uns überwiesene Spende auszudrücken, mittels welcher ein grosser Teil der Kosten der Arbeit von Teil III. bestritten worden ist.

Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure[1]).

Von

W. C. D. Whetham.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Einleitung und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Teilt man den Wert des elektrischen Leitvermögens einer Lösung durch den der in Grammäquivalenten pro Volumeneinheit ausgedrückten Konzentration, so erhält man eine Grösse, die man mit dem Äquivalentleitvermögen der Lösung bezeichnen kann. Wird nun das Leitvermögen des Lösungsmittels von der der Lösung abgezogen, so kann man annehmen, dass der entsprechende Wert das Äquivalentleitvermögen des gelösten Körpers ausdrückt.

Bekanntlich nähert sich das Äquivalentleitvermögen von in Wasser gelösten neutralen Salzen bei zunehmender Verdünnung einem Grenzwert, und im Sinne der Ionentheorie entspricht dieser Grenzwert der vollständigen Dissociation.

Bei Lösungen von Säuren und Alkalien sind die Erscheinungen indes anderer Art. Bei zunehmender Verdünnung erreicht die Äquivalentleitfähigkeit bei einer Konzentration von ein oder zwei Tausendstel Grammäquivalent pro Liter einen Maximalwert und fällt dann rasch bei weiterer Verdünnung.

Man hat nun angenommen, dass diese Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit bei extremen Verdünnungen dadurch verursacht wird, dass eine Beeinflussung des gelösten Körpers durch die selbst in häufig destilliertem Wasser verbleibenden Verunreinigungen stattfindet.

Kohlrausch[2]) hat bewiesen, dass Kohlensäure die Hauptverunreinigung in sorgfältig destilliertem Wasser ist, und Goodwin und Haskell[3]) haben die beobachteten Werte für das Äquivalentleitvermögen von Salpeter- und Salzsäure auf Grund der Annahme korrigiert,

---

[1]) Übersetzt von Geo. W. Heimrod.

[2]) Wissensch. Abhandl. der phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 193 (1900).

[3]) Physical Review **19**, 369 (1904).

dass „der Gesamteinfluss" von Säure und von Verunreinigungen im Wasser auf die Leitfähigkeit der beiden schon erzeugt wird, sobald eine verhältnismässig kleine Quantität Säure dem Wasser zugefügt wird." Dieselben schlossen, dass die Abnahme des Äquivalentleitvermögens verdünnter Säuren durch die Anwesenheit von Kohlensäure verursacht wird.

Um den wirklichen Einfluss von Kohlensäure und andern Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit einer Säurelösung zu untersuchen, haben der Autor und seine Frau eine Untersuchung ausgeführt, in der die Menge der Verunreinigung variiert, und die Resultate beobachtet wurden. Die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure, sowie die Veränderung mit der Konzentration wurde in vier Lösungsmitteln bestimmt: 1. in einer guten Qualität nochmals destillierten Wassers; 2. in demselben Wasser, dem eine Spur Kohlendioxyd zugefügt war; 3. in demselben Wasser mit einer Spur Chlorkalium; 4. in demselben Wasser, nachdem dies durch wiederholtes Kochen unter vermindertem Druck soweit wie möglich von Kohlensäure und andern flüchtigen Verunreinigungen befreit war.

In jedem Falle wurde das Leitvermögen des Lösungsmittels von dem der Lösung subtrahiert. Die Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler wird das Äquivalentleitvermögen einer verdünnten Säure durch Kochen des Wassers unter vermindertem Druck nicht beeinflusst, obgleich das Leitvermögen des Lösungsmittels hierdurch sehr stark herabgedrückt wird. Das Äquivalentleitvermögen wird auch nicht durch Zusatz einer kleinen Quantität Chlorkalium zum Wasser beeinflusst, obgleich das Leitvermögen des Lösungsmittels hierdurch stark anwächst. Aber durch Zusatz einer geringen Menge Kohlensäure wird die Äquivalentleitfähigkeit der Schwefelsäure merklich vermindert. Natürlich lässt sich daraus entnehmen, dass, obschon die Gegenwart von Kohlensäure eine Verminderung des Äquivalentleitvermögens im selben Sinne wie die beobachtete hervorruft, dies doch die Gesamtwirkung nicht erklären kann.

II. Versuche.

Als Lösungsmittel diente ein von den Herren T. G. Bedford und W. Spens hergestelltes Wasser. Es war mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in einer gläsernen Destillierblase destilliert und darauf zum zweiten Male in einem Platingefäss mit Barytwasser umdestilliert. Als Auffanggefäss diente eine grosse verschlossene Jenaer Glasflasche,

in der es bis zum Gebrauch aufbewahrt wurde. Die Leitfähigkeit betrug ungefähr $0{\cdot}9.10^{-6}$ oder $1{\cdot}0.10^{-6}$ reziproke Ohm pro Kubikzentimeter. Das beste von Kohlrausch durch Destillation an der Luft erhaltene Wasser hatte eine Leitfähigkeit von ungefähr $0{\cdot}7.10^{-6}$ in den gleichen Einheiten.

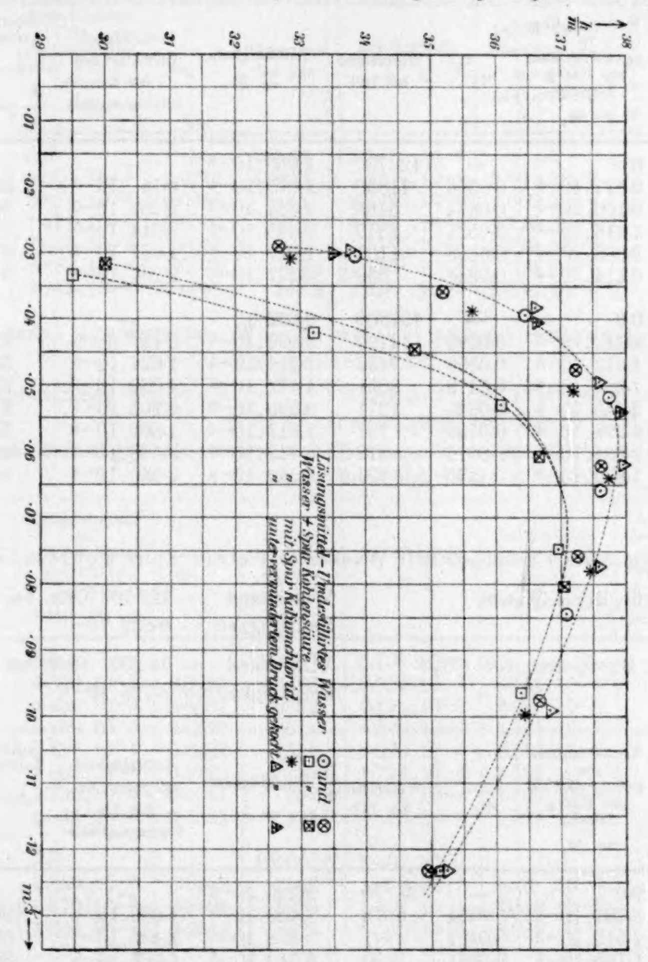
Die Schwefelsäure war von Baird und Tatlock als chemisch rein mit 50% Wasser vermischt, bezogen. Für die Zwecke dieser Untersuchung bedurften wir nicht der absoluten Werte des Äquivalentleitvermögens mit sehr grosser Genauigkeit. Daher wurde die Leitfähigkeit der Vorratslösung (*B*), welche durch Verdünnung nach Gewicht der 50%igen Säure hergestellt war, in einem Widerstandsgefäss bestimmt, und die Konzentration der Lösung aus den Kohlrauschschen Werten berechnet. Die Gefässkonstante liess sich dadurch bestimmen, dass in dem Gefäss der Widerstand einer Chlorkaliumlösung gemessen wurde, die durch Auswägen einer bestimmten Menge reinen Salzes hergestellt war, welches in einer Röhre im trockenen Luftstrom erhitzt worden war. Die Gefässkonstante bestimmte sich zu 0·1274, welche Zahl, nach Division durch den Widerstand der Lösung in Ohm, die Leitfähigkeit der letztern in reziproken Ohm pro Kubikzentimeter ergab. Auf diese Weise wurde die Konzentration der Vorratslösung (*B*) auf 0·02408 Grammäquivalent pro Liter bestimmt. Drei andere Vorratslösungen (*C*, *D* und *F*), die durch Verdünnung von *B* dem Gewicht nach hergestellt waren, fanden ebenfalls Verwendung. Ihre Konzentrationen in Grammäquivalenten pro Liter waren:

(*C*) 0·002379, (*D*) 0·005212 und (*F*) 0·005928.

Das für die Widerstandsmessungen benutzte Gefäss bestand aus einer Röhre von Jenenser Glas, ungefähr 8 cm lang und 4 cm im Durchmesser. Dieselbe konnte durch einen Gummikork luftdicht verschlossen werden, in dem ein Mittelstück aus Buchsbaumholz befestigt war, durch das zwei, die Elektroden tragende Glasröhrchen hindurchgingen, sowie eine andere Glasröhre zum Hinzufügen von Vorratslösung und zum Auspumpen des Apparats an einer Luftpumpe. Die Elektroden bestanden aus starkem Platinblech und waren an dicken, durch die Glasröhren geschmolzenen Platindrähten befestigt. Die Elektroden wurden elektrolytisch platiniert und darauf bis zur Rotglut erhitzt. Durch diese Behandlung entsteht eine rauhe Oberfläche, welche aus der Lösung keine merkliche Menge Salze zu absorbieren scheint.

Die Röhrenzelle wurde mit ca. 50 g Wasser beschickt und gewogen. Darauf wurde der Gummistopfen eingesetzt und das Gefäss in ein Wasserbad getan, dessen Temperatur mindestens innerhalb eines Grades

bei 18° gehalten und genau beobachtet wurde. Der Widerstand des Wassers wurde gemessen und auf 18° mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten korrigiert. Sodann wurden kleine Quantitäten Vorratslösung allmählich mittels eines kleinen Jenaer Glasgefässes hinzugefügt, welches vor und nach jeder Hinzugabe gewogen wurde.



Die Widerstandsmessungen wurden mit Wechselstrom ausgeführt mit einem Widerstandskasten, einem Galvanometer mit beweglicher Rolle, sowie einer mit der Hand betriebenen Wechselstrommaschine, ganz wie es in frühern Arbeiten beschrieben ist[1]).

[1]) Phil. Trans. A. 259, 321 (1900).

Die Genauigkeit der Bestimmung war verschieden, je nachdem der Widerstand sich änderte, war aber selten weniger als eins in Tausend.

Erste Serie. Lösungsmittel: Umdestilliertes Wasser.

Nummer der Lösung	Konzentration in g-Äquivalenten pro 1000 g Lösung $= m_1$	$m_1^{1/3}$	Widerstand bei 18°	Leitfähigkeit $= k$	Leitfähigkeit korrigiert um die des Lösungsmittels	Äquivalentes Leitvermögen von Schwefelsäure $\frac{k}{m} = \frac{1000k}{m_1}$
I. 0	0·0	—	126700	1·005.10−6	—	—
1	2·877.10−5	0·0306	11850	1·075.10−5	9·74 .10−6	338·6
2	6·100.10−5	0·0394	5483	2·324.10−5	2·223.10−5	364·5
3	1·416.10−4	0·0521	2340	5·445.10−5	5·344.10−5	377·5
4	2·835.10−4	0·0658	1182	1·077.10−4	1·067.10−4	376·4
5	6·114.10−4	0·0848	559·5	2·277.10−4	2·267.10−4	370·8
II. 0	0·0	—	137800	9·032.10−7	—	—
1	2·487.10−5	0·0292	14120	9·024.10−6	8·121.10−6	326·9
2	4·613.10−5	0·0359	7434	1·714.10−5	1·624.10−5	352·0
3	1·097.10−4	0·0479	3051	4·177.10−5	4·087.10−5	372·7
4	2·446.10−4	0·0625	1371	9·295.10−5	9·205.10−5	376·3
5	4·298.10−4	0·0755	791	1·611.10−4	1·602.10−4	372·7
6	9·304.10−4	0·0976	372·9	3·417.10−4	3·408.10−4	366·3
7	1·872.10−3	0·1233	194·6	6·549.10−4	6·540.10−4	349·3

Zweite Serie. Lösungsmittel: Wasser mit einer Spur Kohlensäure.

Ursprüngliches Wasser — Widerstand = 129 700 Ohm bei 18°
Leitfähigkeit = 9·822.10−7

Nach Durchleiten von CO_2 — Widerstand = 34 200 Ohm bei 18°
Leitfähigkeit = 3·726.10−6.

Nummer der Lösung	Konzentration in g-Äquivalenten pro 1000 g Lösung $= m_1$	$m_1^{1/3}$	Widerstand bei 18°	Leitfähigkeit $= k$	Leitfähigkeit korrigiert um die des Lösungsmittels	Äquivalentes Leitvermögen von Schwefelsäure $\frac{k}{m} = \frac{1000k}{m_1}$
I. 0	0·0	—	34200	3·726.10−6	—	—
1	3·722.10−5	0·0334	8676	1·469.10−5	1·096.10−5	294·5
2	7·515.10−5	0·0422	4441	2·868.10−5	2·495.10−5	332·1
3	1·765.10−4	0·0561	1890	6·740.10−5	6·367.10−5	360·8
4	4·165.10−4	0·0747	808·8	1·576.10−4	1·539.10−4	369·5
5	8·969.10−4	0·0964	384·1	3·318.10−4	3·281.10−4	365·8
6	1·868.10−3	0·1231	193·1	6·599.10−4	6·562.10−4	351·3
II. 0	0·0	—	43800	2·908.10−6	—	—
1	3·529.10−5	0·0321	9447	1·349.10−5	1·058.10−5	299·9
2	8·990.10−5	0·0448	3730	3·416.10−5	3·125.10−5	347·5
3	2·225.10−4	0·0606	1511	8·431.10−5	8·140.10−5	366·7
4	5·192.10−4	0·0804	653·1	1·951.10−4	1·922.10−4	370·1

Dritte Serie. Lösungsmittel: Wasser mit einer Spur Chlorkalium.

Ursprüngliches Wasser	Widerstand	= 132 000 Ohm bei 18°
	Leitfähigkeit	= $9{\cdot}652.10^{-7}$
Nach Zusatz von Salz	Widerstand	= 53 640 Ohm bei 18°
	Leitfähigkeit	= $2{\cdot}367.10^{-6}$

Nummer der Lösung	Konzentration in g-Äquivalenten pro 1000 g Lösung $= m_1$	$m_1^{1/3}$	Widerstand bei 18°	Leitfähigkeit $= k$	Leitfähigkeit korrigiert um die des Lösungsmittels	Äquivalentes Leitvermögen von Schwefelsäure $\frac{k}{m} = \frac{1000k}{m_1}$
0	0·0	—	53640	$2{\cdot}367\ .10^{-6}$	—	—
1	$3{\cdot}010.10^{-5}$	0·0311	10400	$1{\cdot}225\ .10^{-5}$	$9{\cdot}88\ .10^{-6}$	328·2
2	$5{\cdot}854.10^{-5}$	0·0388	5485	$2{\cdot}323\ .10^{-5}$	$2{\cdot}086.10^{-5}$	356·4
3	$1{\cdot}271.10^{-4}$	0·0503	2565	$4{\cdot}966\ .10^{-5}$	$4{\cdot}729.10^{-5}$	372·2
4	$2{\cdot}638.10^{-4}$	0·0641	1251	$1{\cdot}0186.10^{-4}$	$9{\cdot}949.10^{-5}$	377·1
5	$5{\cdot}888.10^{-4}$	0·0776	717·4	$1{\cdot}776\ .10^{-4}$	$1{\cdot}752.10^{-4}$	374·5
6	$9{\cdot}975.10^{-4}$	0·0999	348·2	$3{\cdot}658\ .10^{-4}$	$3{\cdot}634.10^{-4}$	364·3

Vierte Serie. Lösungsmittel: Wasser, welches unter vermindertem Druck ausgekocht war.

Ursprüngliches Wasser	Widerstand	ca. 13 000 Ohm bei 18°
	Leitfähigkeit	ca. $9{\cdot}8.10^{-7}$
Nach fünfmaligem Auspumpen	Widerstand	= 223 200 Ohm bei 18°
	Leitfähigkeit	= $5{\cdot}709.10^{-7}$

Nummer der Lösung	Konzentration in g-Äquivalenten pro 1000 g Lösung $= m_1$	$m_1^{1/3}$	Widerstand bei 18°	Leitfähigkeit $= k$	Leitfähigkeit korrigiert um die des Lösungsmittels	Äquivalentes Leitvermögen von Schwefelsäure $\frac{k}{m} = \frac{1000k}{m_1}$
I. 0	0·0	—	223200	$5{\cdot}709.10^{-7}$	—	—
1	$2{\cdot}590.10^{-5}$	0·0297	13670	$9{\cdot}322.10^{-6}$	$8{\cdot}751.10^{-6}$	337·9
2	$5{\cdot}653.10^{-5}$	0·0384	5999	$2{\cdot}125.10^{-5}$	$2{\cdot}068.10^{-5}$	365·9
3	$1{\cdot}189.10^{-4}$	0·0493	2814	$4{\cdot}528.10^{-5}$	$4{\cdot}471.10^{-5}$	375·9
4	$2{\cdot}417.10^{-4}$	0·0622	1382	$9{\cdot}220.10^{-5}$	$9{\cdot}163.10^{-5}$	379·2
5	$4{\cdot}609.10^{-4}$	0·0773	732·8	$1{\cdot}739.10^{-4}$	$1{\cdot}733.10^{-4}$	375·9
6	$9{\cdot}738.10^{-4}$	0·0991	355·2	$3{\cdot}588.10^{-4}$	$3{\cdot}582.10^{-4}$	367·8
7	$1{\cdot}864.10^{-3}$	0·1231	193·9	$6{\cdot}570.10^{-4}$	$6{\cdot}564.10^{-4}$	352·2
II. 0	0·0	—	199000	$6{\cdot}401.10^{-7}$	—	—
1	$2{\cdot}830.10^{-5}$	0·0305	12580	$1{\cdot}012.10^{-6}$	$9{\cdot}48\ .10^{-6}$	335·0
2	$6{\cdot}670.10^{-5}$	0·0406	5083	$2{\cdot}507.10^{-5}$	$2{\cdot}443.10^{-5}$	366·2
3	$1{\cdot}604.10^{-4}$	0·0543	2073	$6{\cdot}146.10^{-5}$	$6{\cdot}082.10^{-5}$	378·8

III. Schlussfolgerung.

Man wird ersehen, dass die Kurve für Lösungen von Schwefelsäure in einem Wasser, welches eine geringe Menge Kaliumchlorid enthält, kaum merklich verschieden ist von der Kurve für Wasser allein, während die Zugabe von geringer Menge Kohlensäure zum Lösungsmittel eine Kurve ergibt, die beträchtlich von der Wasserkurve ab-

weicht. Man darf aber nicht vergessen, dass, obschon die Leitfähigkeit des Lösungsmittels durch Hinzufügen von Kaliumchlorid und Kohlendioxyd um ca. denselben Betrag wächst, letztere ausserordentlich wenig dissociiert ist, so dass eine viel grössere äquivalente Menge von Kohlensäure zugegen war, als von Chlorkalium.

Hinzufügen einer Verunreinigung, die in gewisser Menge in dem umdestillierten Wasser zweifelsohne vorhanden ist, ergibt somit eine Vermehrung des Effekts, den wir untersuchen. Die Verminderung des Äquivalentleitvermögens wird deutlicher, und das Maximum der Kurve wird bei einer höhern Konzentration erreicht. In diesem Stadium unserer Arbeit schien es uns möglich, dass die ganze Wirkung durch die Beeinflussung der Säure durch die Verunreinigungen des Lösungsmittels sich würde erklären lassen.

Der nächste Schritt war daher, soviel wie möglich von dem zurückbleibenden Kohlendioxyd aus einer Probe des reinsten zu erhaltenden Wassers zu entfernen. Das Wasser wurde in das Röhrengefäss getan und sodann die darüber befindliche Luft möglichst vollständig abgesaugt, so dass das Wasser unter niedrigem Druck stark kochte. Darauf wurde wieder Luft durch Röhren, die zur Absorption von Kohlensäure mit kleinen Stücken von Kaliumhydroxyd gefüllt waren, hinzugelassen. Diese Operation des Aussaugens wurde fünfmal wiederholt. Hierdurch ging die Leitfähigkeit von $0{\cdot}98.10^{-7}$ auf $0{\cdot}57.10^{-7}$ herab. Sodann wurde wieder Schwefelsäure wie gewöhnlich hinzugefügt. Die resultierende Kurve, die in der Zeichnung durch Punkte und Kreuze in dreieckigem Rahmen bezeichnet ist, ist nicht wesentlich verschieden von der, die man mit gewöhnlichem Wasser als Lösungsmittel erhält.

Dies Resultat scheint überzeugend gegen die Annahme zu sprechen, dass die abnorm niedrige Äquivalentleitfähigkeit sehr verdünnter Lösungen von Säure einzig bedingt wird durch die Anwesenheit von Kohlensäure als Verunreinigung in dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser. Auch scheint der Einfluss von salzigen Verunreinigungen, von der Art wie Chlorkalium nicht imstande zu sein, die Erscheinung zu erklären.

Bei der ersten Gelegenheit werden weitere Versuche unternommen, um den Einfluss von möglichen Spuren von Ammoniak zu untersuchen, und, falls dies sich nicht als genügend erweist, um die Erscheinung zu erklären, soll die Frage von andern Gesichtspunkten aus untersucht werden.

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

III. Teil:

Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen.

Von

P. Walden.

In dem zweiten Teil[1]) dieser Untersuchungsserie haben wir die Frage nach dem Zusammenhang der Ionisierungstendenz nichtwässeriger Solvenzien mit deren chemischer Konstitution und Dielektrizitätskonstante experimentell zu entscheiden versucht. Wir sahen, dass der Dissociationsgrad ein und desselben „Normalelektrolyten", $N(C_2H_5)_4J$, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, je nach dem Lösungsmittel, sehr erheblich variiert, und dass die Natur des Lösungsmittels in besonders deutlicher Weise die Werte für das Leitvermögen beeinflusst: Lösungen mit nahezu gleicher Leitfähigkeit wiesen verschiedene Dissociationsgrade auf, einer sehr grossen Leitfähigkeit konnten relativ geringe Dissociationsgrade entsprechen, und anderseits liessen sich an Lösungen mit kleiner Leitfähigkeit sehr hohe Dissociationsgrade nachweisen. Es zeigte sich also, dass von der Grösse des Leitvermögens in verschiedenen Solvenzien nicht ohne weiteres ein Rückschluss auf den Dissociationsgrad zulässig ist, sowie, dass in Lösungsmitteln mit gleicher Dielektrizitätskonstante keineswegs a priori gleiche Leitfähigkeiten erwartet werden dürfen[2]). Neben dem Dissociationsgrad kommt naturgemäss noch die Beweglichkeit der Ionen als ein massgebender Faktor in Betracht. Und mit Recht musste bisher zugestanden werden, dass „diese Beweglichkeit in ganz unbekannter Weise mit der Natur des Lösungsmittels zusammenhängt[3])".

Durch ausgedehnte Leitfähigkeitsmessungen und unter Berücksich-

---

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 129 (1906).

[2]) Vgl. z. B. Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 168 (1901). — Abegg, Theorie der elektrolyt. Dissociation, S. 101 (1903).

[3]) Abegg, loc. cit. S. 102.

tigung des Temperatureinflusses war es uns möglich gewesen, einen Schritt vorwärts zu tun; in der vorigen Abhandlung sollte zugleich die Tatsache festgestellt werden, dass die Leitfähigkeitswerte Λ_∞ in verschiedenen Lösungsmitteln Funktionen der Temperaturkoeffizienten c sind, bzw. dass $\Lambda_\infty . c =$ konst. ist. In systematischer Fortführung unserer Untersuchungen über die nichtwässerigen Ionisierungsmittel haben wir nun auch die innere Reibung einer besondern Betrachtung unterzogen. —

Die Frage nach dem Einfluss der innern Reibung auf die Grösse des Leitvermögens ist schon früher aufgeworfen worden und hat für die wässerigen Lösungen eine sehr grosse Zahl von Bearbeitern gefunden. Gehen wir von verdünnten wässerigen Salzlösungen aus, und betrachten wir vornehmlich die einfachern (binären) Salztypen, so können wir einen gleichen Dissociationsgrad voraussetzen, — die verschiedene Leitfähigkeit solcher Salzlösungen lässt sich dann wesentlich auf die verschiedene Beweglichkeit der Ionen zurückführen. Alles, was auf diese Beweglichkeit Einfluss hat, wird also auch die Λ-Werte beeinflussen; vornehmlich sind es nun die beiden Faktoren: die Natur der Elektrolyte, bzw. Ionen, sowie die Temperatur. Nach den klassischen Untersuchungen von Kohlrausch wird die Meistzahl der Elektrolyte durch die Temperatur in gleichem Sinne betroffen, indem das Leitvermögen der wässerigen Lösungen nahezu linear sich ändert, d. h. mit zunehmender Temperatur gleichmässig zunimmt. Nimmt man nun an, dass die Ionen bei ihrer Wanderung in der Lösung einen gewissen Widerstand überwinden müssen, und beachtet man, dass die innere Reibung des Lösungsmittels Wasser mit einer Zunahme der Temperatur sich verringert, so kann zugegeben werden, dass die mit der Temperatursteigerung beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit, d. h. der Ionenbeweglichkeit, in einer Verminderung der innern Reibung der Ionen begründet ist.

In dieser Richtung haben tatsächlich die Forschungen schon früh eingesetzt. Bereits 1856 hat G. Wiedemann[1]) Beziehungen zwischen dem elektrolytischen Widerstand und der innern Reibung (Zähigkeit) der Lösung vermutet und in eine mathematische Form zu bringen versucht; das Leitvermögen k sollte in folgender Beziehung zu der Zähigkeit z und dem Prozentgehalt p der Lösung stehen:

$$k = \text{konst.}\,\frac{p}{z}, \quad \text{oder:} \quad \frac{k \,.\, z}{p} = \text{konst.}$$

[1]) Pogg. Ann. **99**, 177 (1856).

Erst zwanzig Jahre später wird dieser Wechselbeziehung neue Aufmerksamkeit geschenkt von Grotrian[1]), welcher durch seine Messungen die Annahme Wiedemanns bestätigte, d. h. einen allgemeinen Parallelismus der Zähigkeit und Leitfähigkeit nachwies, eine strenge Proportionalität war jedoch nicht vorhanden. Gleichzeitig beleuchtete Grotrian die Frage von einer andern Seite, indem er den Temperatureinfluss auf beide Grössen untersuchte. Hierbei zeigte sich, dass jener Parallelismus noch schärfer hervortritt, wenn man die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität miteinander vergleicht: die Zahlenwerte beider Temperaturkoeffizienten wiesen bei verschiedenen und konzentrierten wässerigen Salzlösungen denselben Verlauf und oft nahestehende Grössen auf. Diese Ergebnisse wurden von Stephan[2]) sowohl an verdünnten wässerigen Lösungen, als auch an Alkohol—Wassergemischen bestätigt. Durch eine mathematische Untersuchung an der Hand des von andern Forschern erbrachten Tatsachenmaterials konnte Grossmann[3]) abermals bestätigen, dass für wässerige Salzlösungen „das Gesetz von der vollständigen Gleichheit der Temperaturkurven der innern Reibung und des galvanischen Widerstandes" gilt, sowie „dass für jede Salzlösung von bestimmtem Salzgehalt das Produkt aus innerer Reibung mal galvanischer Leitungsfähigkeit konstant ist in bezug auf die Temperatur;" — hierzu bemerken wir, dass jenes Produkt seine Konstanz nur für eine gegebene Konzentration innerhalb des Temperaturintervalls 2—22° beibehält, dagegen von Konzentration zu Konzentration, von Salz zu Salz andere Werte annimmt.

Von andern Gesichtspunkten aus unternahm Arrhenius[4]), der berühmte Begründer der elektrolytischen Dissociationstheorie, eine Lösung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung; indem er wässerige Lösungen untersuchte, die sowohl Elektrolyte, als auch Nichtelektrolyte enthielten, konnte er den Zusammenhang beider Eigenschaften mathematisch formulieren, — daneben konstatierte er, dass beim Vergleich der innern Reibung mit dem Leitvermögen im allgemeinen die eine Eigenschaft abnimmt, während die andere zunimmt, eine einfache Beziehung zwischen ihnen aber nicht vorhanden zu sein scheint, und es daher unmöglich ist, anzunehmen, dass Leitfähigkeit und Fluidität in demselben Verhältnis sich ändern sollten.

---

[1]) Pogg. Ann. **157**, 130 (1876); **160**, 238 (1878); Wied. Ann. **8**, 529 (1879); **18**, 211 (1883).

[2]) Wied. Ann. **17**, 673 (1883). [3]) Wied. Ann. **18**, 119 (1883).

[4]) Diese Zeitschr. **1**, 285 (1887); **9**, 487 (1892).

In der von Arrhenius angebahnten Richtung bewegen sich in der Folgezeit zahlreiche Untersuchungen, z. B. von Reyher[1]), J. Wagner[2]), Holland[3]), Lauenstein[4]), Strindberg[5]), Kanitz[6]), Euler[7]), Rudorf[8]). — Schliesslich sei noch zweier Untersuchungen in (wässerigen) Glycerinlösungen erwähnt; Schall und van Rijn[9]), und Massoulier[10]); der letztere Forscher knüpft wieder an die Gedankenreihe Wiedemanns an und kann den Parallelismus zwischen Viskosität und elektrischem Widerstand durch neue Beispiele illustrieren.

Dieser Zusammenhang ist auch durch die neuern und hochbedeutsamen Untersuchungen von Kohlrausch[11]) bestätigt und auf seine Konsequenzen hin diskutiert worden. Dieser Forscher hat gefunden, dass der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens in wässeriger Lösung als Funktion der Ionenbeweglichkeit selbst erscheint; aus der Extrapolation der Leitfähigkeitstemperaturkurven schliesst Kohlrausch, dass alle Leitfähigkeiten verdünnter wässeriger Lösungen bei etwa -35^0 die Nullinie der Leitfähigkeit passieren. Dieses Aufhören der Ionenbeweglichkeit kann bedeuten, dass die innere Beweglichkeit des Wassers selbst bei dieser Temperatur aufhört; — tatsächlich zeigen nun die Temperaturkurven der Leitfähigkeit einen ähnlichen Verlauf wie die Temperaturkurven der Fluidität, und die letztern treffen die Nullinie bei -34^0.

Denselben Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit nimmt auch Sutherland[12]) an und legt ihn der Ermittlung des wahren Ionisationsgrades zugrunde, d. h. für eine endliche Verdünnung v ist der Dissociationsgrad gleich:

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 744 (1888).
[2]) Diese Zeitschr. **5**, 30 (1890); **46**, 867 (1903).
[3]) Wied. Ann. **50**, 261 (1892).
[4]) Diese Zeitschr. **9**, 417 (1892).
[5]) Diese Zeitschr. **14**, 161 (1894).
[6]) Diese Zeitschr. **22**, 336 (1897).
[7]) Diese Zeitschr. **25**, 536 (1898).
[8]) Diese Zeitschr. **43**, 275 (1903); Z. f. Elektroch. **10**, 473 (1904).
[9]) Diese Zeitschr. **22**, 329 (1897).
[10]) Compt. rend. **130**, 773 (1900).
[11]) Ber. d. Berl. Akad. der Wiss. **42**, 1026 (1901); Proceed. Lond. Roy. Soc. **71**, 338 (1903); Jahrbuch der Elektrochemie **8**, 156; **10**, 196 (1905).
[12]) Phil. Mag. (6) **3**, 167 (1902); vergl. auch Bousfield, Diese Zeitschr. **53**, 257 (1905). Die gleiche Beziehung — allerdings ohne Hinweis auf die Arbeit von Sutherland — nehmen auch Pissarjewsky und Lemcke an (Diese Zeitschr. **52**, 486. 1905).

$$\alpha_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{\eta}{\eta_\infty},$$

wenn η_∞ die innere Reibung des reinen Lösungsmittels, η aber die Reibung der Lösung v bedeutet. —

Das bisher Dargelegte bezog sich auf die wässerigen Lösungen. Beim Zusammenfassen der einschlägigen Arbeiten gelangte Ostwald[1]) 1893 zu folgendem Ergebnis: „Demgemäss ist es bei den auf diesen Punkt gerichteten Untersuchungen nicht gelungen, zwischen der Fluidität von Salzlösungen und ihrer Leitfähigkeit einfache Beziehungen aufzufinden, wiewohl ein gewisser Parallelismus unverkennbar ist.“

Die nichtwässerigen Lösungen wurden erstmalig von Völlmer[2]) in den Kreis dieser Betrachtungen einbezogen; an einem sehr sorgfältig gewonnenen Tatsachenmaterial prüfte dieser Forscher die an den wässerigen Lösungen aufgefundene allgemeine Wechselbeziehung zwischen den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und innern Reibung: „Bei dem Äthyl- und Methylalkohol ist — ebenso wie beim Wasser — für die höhern Verdünnungen der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit nicht wesentlich von dem der innern Reibung verschieden.“ Gleichzeitig wies Schlamp[3]) für Lösungen in Propylalkohol und Äthylalkohol nach, dass die Endwerte der Leitfähigkeit im umgekehrten Verhältnis der innern Reibung von Propyl- und Äthylalkohol stehen; die Ionenreibung wäre also in diesem Fall der innern Reibung proportional zu setzen. Im allgemeinen bezeichnet jedoch Schlamp als unzulässig, die Reibung der Ionen mit der innern Reibung gleichzusetzen, „da ja bei der innern Reibung der Flüssigkeit Flüssigkeitsteilchen sich an Flüssigkeitsteilchen reiben, während bei der elektrischen Leitung die Ionen, also Teilchen von ganz anderer materieller Beschaffenheit, vielleicht auch ganz anderer Gestalt, sich an der Flüssigkeit reiben“.

Auch eine Autorität wie Jahn[4]) hebt ganz neuerdings hervor, dass „zu weitgehende Analogien zwischen dem Leitvermögen einer Lösung und ihrer Fluidität von vornherein nicht zu erwarten sind, da es sich bei dem erstern um die Bewegungshindernisse handelt, welche die Ionen innerhalb der Flüssigkeit finden, bei der letztern hingegen um die Bewegungshindernisse, die der gesamten Flüssigkeitsmasse entgegenstehen.“

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 699 (1893).
[2]) Wied. Ann. 52, 347 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. 14, 284 (1894).
[4]) Grundriss der Elektrochemie S. 95 (1905).

Die nächste, den Verhältnissen in nichtwässerigen Lösungen gewidmete Untersuchung verdanken wir Dutoit und Friderich[1]); diese Forscher stellen folgende Regel auf: „Die Endwerte μ_∞ ein und desselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln stehen in direkter Funktion zu dem Polymerisationsgrade und in umgekehrter Funktion zu der Viskosität dieser Solvenzien.“ An der Hand eines allerdings nicht direkt vergleichbaren Zahlenmaterials wird dieser Zusammenhang in grossen Umrissen als zutreffend befunden. In enger Beziehung mit dieser Regel steht die Hypothese von Dutoit und Aston[2]), welche besagt, dass 1. die Dissociationskraft eines Lösungsmittels direkt proportional ist der Associationskraft desselben (gemessen durch die Oberflächenspannung nach Ramsay und Shields), und 2. die Leitfähigkeit in nichtpolymerisierten Solvenzien gleich Null ist.

An diese Studien schliesst sich direkt die unlängst erschienene Arbeit von Jones und Carrol[3]) an; in derselben wird versucht, die qualitativen Beziehungen von Dutoit und Friderich und Aston in quantitative umzugestalten. Hierbei gehen Jones und Carrol derart vor, dass sie nicht gleich verdünnte Lösungen miteinander vergleichen, sondern solche, welche die gleiche Anzahl Mole des Elektrolyten in der gleichen Zahl Mole der verschiedenen Lösungsmittel enthalten. Alsdann ergibt sich der folgende Satz: „Die Leitfähigkeiten vergleichbarer äquivalenter Lösungen von binären Elektrolyten in gewissen Solvenzien (Methyl- und Äthylalkohol, Propylalkohol, Aceton) sind umgekehrt proportional dem Viskositätskoeffizienten des betreffenden Lösungsmittels und direkt proportional dem Associationsfaktor desselben.“ „In dem Fall, dass die Hypothese von Dutoit und Aston für das fragliche Solvens nicht gilt, muss der „Associationsfaktor“ durch den „Dissociationsgrad“ ersetzt werden.“ Bezeichnet α, α' und x, x' die Dissociationsgrade, bzw. Associationsfaktoren der entsprechenden Lösungsmittel, μ_v und η die molekulare Leitfähigkeit, bzw. Viskosität, so besteht nach Jones und Carrol folgende Gesetzmässigkeit:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{x}{x'}, \quad \text{oder:} \quad \frac{\alpha}{x} = \text{konst.}$$

$$\frac{\mu_v . \eta}{x} = \text{konst.,} \quad \text{oder:} \quad \frac{\mu_v \eta}{\alpha} = \text{konst.}^{4)}$$

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321 (1898).

[2]) Compt. rend. **125**, 240 (1897).

[3]) Amer. Chem. Journ. **32**, 521 (1904).

[4]) Diese Formel stellen auch Pissarjewsky und Lemcke (Diese Zeitschr. **52**, 486. 1905) auf und benutzen sie zur Bestimmung des wahren Dissociationsgrades.

Ist $\mu_v = \mu_\infty$, dann wird $\mu_v . \eta =$ konst.

Diese Wechselbeziehungen wurden von beiden Forschern an den Halogensalzen der Alkalimetalle, welche in Methylalkohol, Äthylalkohol, (n-Propylalkohol) und Aceton gelöst waren, geprüft, wobei eine befriedigende Bestätigung konstatiert werden konnte.

Diesen wertvollen Betrachtungen von Jones und Carrol müssen wir einige Bemerkungen hinzufügen. Die Forscher gehen von der Hypothese der Herren Dutoit und Aston aus, trotzdem sie die Möglichkeit einräumen, dass dieselbe nicht allgemein gültig sein dürfte; hierdurch wird von vornherein eine bedeutende Unsicherheit in die Ableitung mit eingeführt, und alle weitern Schlussfolgerungen, die mit jener Hypothese eng verknüpft sind, erscheinen als mehr oder weniger schwankend. Tatsächlich sprechen Jones und Carrol auch nur von „gewissen Solvenzien", für die ihre Ableitungen zuzutreffen scheinen; diese Solvenzien sind nun sowohl der Zahl nach gering (drei, bzw. vier), als auch ihrer Art nach wenig mannigfaltig, zu Verallgemeinerungen berechtigen sie daher keineswegs. Dass die Dutoit-Astonsche Hypothese nicht stichhaltig ist, hat bereits Euler[1]) an einigen Typen nachgewiesen, und von mir ist bereits wiederholt[2]) die Unzulässigkeit dieser Hypothese durch zahlreiche Beispiele, sowohl anorganische, als auch organische Ionisierungsmittel, belegt worden.

Als vergleichbare Lösungen stellen Jones und Carrol solche hin, welche dasselbe Gewicht des Elektrolyten in der gleichen Molzahl der verschiedenen Solvenzien gelöst enthalten, d. h. die vergleichbaren Volumina müssen für Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol in dem Verhältnis 18:40:58 stehen $\left(H_2O = 18;\ CH_3OH = \frac{30}{d};\ C_2H_5OH = \frac{46}{d_1}\right)$. Diese Berechnungsweise kann jedoch beanstandet werden, da tatsächlich das Mol Wasser nicht 18 Gewichtseinheiten, sondern $18 . x$ wiegt, wo x = Associationsfaktor = 3·8 ist; das Verhältnis wandelt sich hiernach um in 18.3·8 : 40.3·4 : 58.2·7 (3·4 und 2·7 sind die Associationsfaktoren des Methyl- und Äthylalkohols). Die Divergenz zwischen beiden Betrachtungsweisen wird noch grösser, wenn man auch das von beiden Forschern zum Vergleich benutzte Aceton betrachtet; für dieses Solvens erhalten wir nach Jones und Carrol — beim Vergleich mit Wasser — die Verhältniszahl 18(H_2O) zu etwa 73 $\left(= \frac{58}{0·79}\right)$, jedoch unter Be-

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 619 (1899).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902); Diese Zeitschr. **54**, 220 (1906).

rücksichtigung der Komplexität (Association) beider Molekelarten: 18.3·8 (H_2O) zu 73.1·26 (Aceton). Damit verschieben sich nun die direkt vergleichbaren Verdünnungen beider Lösungsmittel sehr wesentlich, und somit resultiert auch ein anderes Bild für die Anwendbarkeit der oben entwickelten Gesetzmässigkeit. —

Damit beschliessen wir unsern Überblick über die bisherigen, über fünfzig Jahre sich erstreckenden Versuche, die der Frage nach einem Zusammenhang zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der innern Reibung gewidmet waren. Teils unabhängig von dieser Forschungsrichtung, teils mit ihr Hand in Hand gehend, sind nun auch umfangreiche Messungen der innern Reibung selbst angestellt worden. Eine Sichtung der nach verschiedenen Methoden gewonnenen und auf verschiedene Einheiten bezogenen experimentellen Daten ist von R. Přibram[1]) 1898 durchgeführt worden, zwecks Ermittlung der „Beziehungen zwischen innerer Reibung und der chemischen Zusammensetzung flüssiger Substanzen". Die bedeutendste Untersuchung auf dem ebengenannten Gebiet ist die gross angelegte und meisterhaft durchgeführte experimentelle Studie von Thorpe und Rodger[2]), welche die innere Reibung verschiedenartigster Individuen in absoluten Werten und bei verschiedenen Temperaturen darbietet. Dann müssen wir noch der Abhandlung von Linebarger[3]) Erwähnung tun, welche sowohl reine Substanzen, als auch deren Gemische betrifft; während Dutoit und Friderich[4]) für einige wenige organische Solvenzien die Viskosität bestimmten, sind die Forschungen von J. Wagner[5]) und Mühlenbein, sowie von Dunstan[6]) wiederum den homogenen Flüssigkeiten, sowie deren Gemischen gewidmet. —

Experimentelles.

Die im nachstehenden mitzuteilenden Daten über die innere Reibung betreffen:

a. Reine organische Solvenzien, b. Lösungen von Elektrolyten, c. Gemische der Solvenzien.

Diese Messungen wurden bereits 1903 durchgeführt; im folgenden

---

[1]) Vgl. Landolt, Beziehungen zwischen physikal. Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung (1898).

[2]) Phil. Trans. **185 A**, 397—710 (1894).

[3]) Sill. Journ. Sc. (4) **2**, 331 (1896).

[4]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 326 (1898).

[5]) Diese Zeitschr. **46**, 867 (1903).

[6]) Diese Zeitschr. **49**, 590 (1904); **51**, 732 (1905).

Jahre wurden sie an neuen Präparaten verifiziert. Hierbei erfreute ich mich der Mitwirkung seitens der Herren J. Teletoff und W. Fischer, welchen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank übermittle.

Zur Verwendung gelangte die bekannte und bewährte Methode von Poiseuille-Ostwald mit dem im Ostwaldschen Laboratorium geschaffenen Apparat[1]). Die Beobachtungen wurden bei zwei Temperaturen angestellt, und zwar bei 0° (im schmelzenden Eise) und bei 25° (in einem Ostwaldschen Thermostaten). Die Ausflusszeiten wurden durch ein Chronometer bestimmt, welches noch $^1/_5$ Sekunde anzeigte; für jede Messung wurden durchschnittlich zehn Zeitbestimmungen gemacht, deren Mittelwert nun die für die entsprechende Temperatur gesuchte Ausflusszeit ergab.

Behufs Reduktion der Zahlen für die innere Reibung auf absolute Werte wurden die Apparate mit Wasser geeicht und für das letztere die folgenden Grössen zugrunde gelegt:

Wasser: $\eta_0 = 0{\cdot}01778$ (Poiseuille, Sprung, Thorpe und Rodger),
$\eta_{25} = 0{\cdot}00891$ (Thorpe und Rodger).

Die η-Werte für beide Temperaturen variieren jedoch sehr erheblich, je nach dem Autor[2]); so geben Přibram und Handl für $\eta_0 = 0{\cdot}01851$; anderseits verschiebt sich für 25° die Zähigkeit auf $\eta_{25} = 0{\cdot}00903$.

In gleicher Weise wurden für alle untersuchten Flüssigkeiten die spezifischen Gewichte neu bestimmt, und zwar ebenfalls bei 0° und 25°, mit Hilfe von verschliessbaren Pyknometerfläschchen, wo flüssige Substanzen in Betracht kamen, bzw. mittels Ostwaldscher Pyknometer. Sämtliche Daten sind auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogen.

Was nun die Untersuchungsobjekte anlangt, so wurden sämtliche Solvenzien sorgfältigst gereinigt und stets frisch destilliert, bevor sie für die Ermittlung des spezifischen Gewichts und der innern Reibung benutzt wurden. Die Reinigung wurde bis zum Auftreten der minimalen Eigenleitfähigkeit fortgesetzt. Es gelangten zur Untersuchung nur solche Lösungsmittel, welche auf ihre ionisierende Kraft geprüft waren, und für welche der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt worden war[3]). Meist waren es dieselben Präparate, welche gleichzeitig auf das Dissociationsvermögen, die Dichte und die Zähigkeit gemessen wurden.

---

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 260 (1902).

[2]) Vgl. Landolt-Börnsteins Physik.-chemische Tabellen S. 287 f. (1894).

[3]) Vgl. meine Untersuchung: Diese Zeitschr. **54**, 129 (1906).

Es bedeuten:

t die Beobachtungstemperatur (0°, bzw. 25°);

d_t spezifisches Gewicht der entsprechenden Flüssigkeit bei t^0, d. h. $d_{t/4\,\text{vac.}}$, bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum;

η_t die bei t^0 ermittelte innere Reibung (bzw. Reibungskoeffizient, Zähigkeit, Viskosität); alsdann ist:

$\frac{1}{\eta_t}$ Fluidität oder Fluiditätskoeffizient.

Die Umrechnung der direkt beobachteten Daten auf die absoluten Werte geschah nach der folgenden Formel:

$$\eta_s = \eta_w \cdot \frac{d_s \cdot \tau_s}{d_w \cdot \tau_w},$$

wenn η_s die gesuchte innere Reibung der zu untersuchenden Substanz, d_s das spezifische Gewicht und τ_s die Ausflusszeit in Sekunden für diese Substanz ist, wogegen η_w, d_w und τ_w die entsprechenden Werte für Wasser sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität lässt sich bekanntlich durch die Formel wiedergeben:

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{1 + at + bt^2};$$

in erster Annäherung und analog der Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur nehmen wir auch hier die einfachste Wechselbeziehung an und setzen:

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{1 + at},$$

hieraus resultiert:
$$a = \frac{\eta_0 - \eta_t}{\eta_t \cdot t}$$

= Temperaturkoeffizient der innern Reibung, bzw. der Fluidität.

Ferner bedeuten:

$\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohms;

Λ die molekulare Leitfähigkeit $= v \cdot \varkappa \cdot 10^3$, wobei

v das Volumen in Litern, enthaltend ein Mol. des Salzes;

Λ_∞ den Grenzwert der Leitfähigkeit[1]) und

C den Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit[1]).

---

[1]) Vgl. meine Untersuchung: Diese Zeitschr. **54**, 134 u. ff. (1906).

Erster Abschnitt. Reine Solvenzien.

I. Alkohole.

Es wurden untersucht: Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthylenglykol.

Tabelle 1. **Methylalkohol**, CH_3OH.

Um einen Einblick in die Arbeitsart und Berechnungsweise zu gewähren, will ich für diesen und den nächsten Alkohol sämtliche Beobachtungsresultate anführen.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

$$d = \frac{p_s}{p_w}(Q - \lambda) + \lambda,$$

hierin bedeutet: p_s das Gewicht der zu prüfenden Substanz,
p_w das Gewicht des gleichen Volumens Wasser,
Q das spezifische Gewicht des Wassers bei der Untersuchungstemperatur;
λ die Dichtigkeit der Luft = 0·0012.

Bei $t = 0°$ direkt gefunden: $p_s = 12{\cdot}2076$ g
$p_w = 14{\cdot}9983$ g

Für Q_0 wurde gesetzt = 0·99987; daraus ergibt sich nun für das auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogene spezifische Gewicht für Methylalkohol bei 0°:

$$d_{0/4\,\text{vac.}} = \frac{12{\cdot}2076}{14{\cdot}9983}(0{\cdot}99987 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = \mathbf{0{\cdot}8141}.$$

Bei 25°: $p_s = 8{\cdot}5809$ g
$p_w = 10{\cdot}8143$ g

für Q_{25} gesetzt = 0·99707; daraus ergibt sich:

$$d_{25/4\,\text{vac.}} = \frac{8{\cdot}5809}{10{\cdot}8143}(0{\cdot}99707 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = \mathbf{0{\cdot}7913}.$$

Nach den klassischen Untersuchungen von Kopp beträgt $d_{0/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}8179$; anderseits bestimmte Dunstan (loc. cit.) bei 25°: $d_{25/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}7936$. Die Übereinstimmung meiner Daten mit den zitierten ist daher sehr befriedigend.

B. Bestimmung der innern Reibung.

	Ausflusszeit des Methylalkohols: $t = 25°$	$t = 0°$		Ausflusszeit des reinen Wassers: $t = 25°$	$t = 0°$
1.	54·3 Sek.	77·9 Sek.	1.	66·1 Sek.	132·4 Sek.
2.	54·3 „	77·3 „	2.	66·2 „	132·4 „
3.	54·5 „	77·2 „	3.	66·2 „	132·6 „
4.	54·1 „	77·3 „	4.	66·3 „	132·4 „
5.	54·2 „	77·3 „	5.	66·4 „	132·6 „
i. M.	54·3 Sek.	77·4 Sek.	i. M.	66·2 Sek.	132·5 Sek.

Für die absolute Zähigkeit des Wassers wurden die folgenden Werte benutzt:

$$\eta_0 = 0.01778$$
$$\eta_{25} = 0.00891$$

Dann ergibt sich für Methylalkohol:

$$\text{Bei } 0^\circ: \quad \eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 0.8141 \,.\, 77.4}{0.99987 \,.\, 132.5} = \mathbf{0.008456}$$

$$\text{„ } 25^\circ: \quad \eta_{25} = \frac{0.00891 \,.\, 0.7913 \,.\, 54.3}{0.99707 \,.\, 66.2} = \mathbf{0.00580}.$$

Hieraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient der innern Reibung:

$$a = \frac{\eta_0 - \eta_{25}}{25 \,.\, \eta_{25}} = \frac{0.008456 - 0.005800}{0.00580 \,.\, 25} = \mathbf{0.0183}.$$

Um zu illustrieren, inwieweit die von mir ermittelten Werte mit den Daten anderer Autoren übereinstimmen, seien die nachstehenden Angaben zitiert:

Nach Thorpe und Rodger (loc. cit.):	$\eta_0 = 0.00813$;	$\eta_{25} = 0.00553$
„ Pagliani und Battelli:	$\eta_0 = 0.00734$;	—
„ Dunstan:	—	$\eta_{25} = 0.00556$
„ Gartenmeister:	—	$\eta_{25} = 0.00582$

Tabelle 2. **Äthylalkohol,** C_2H_5OH.

A. Spezifisches Gewicht:

$$\text{Bei } 0^\circ: \left.\begin{array}{l} p_s = 12.0903 \text{ g} \\ p_w = 14.9983 \text{ g} \end{array}\right\} \text{demnach } d_{0/4\,\text{vac.}} = \frac{12.0903}{14.9983}(0.99987 - 0.0012) + 0.0012 = \mathbf{0.8063},$$

$$\text{„ } 25^\circ: \left.\begin{array}{l} p_s = 8.5153 \text{ g} \\ p_w = 10.8143 \text{ g} \end{array}\right\} \text{daraus } d_{25/4\,\text{vac.}} = \frac{8.5153}{10.8143}(0.99707 - 0.0012) + 0.0012 = \mathbf{0.7853}.$$

Für Äthylalkohol liegen folgende mustergültigen Daten vor:

Nach Kopp ist: $d_{0/4\,\text{vac.}} = 0.8095$;

„ Mendelejeff ist: $d_{0/4\,\text{vac.}} = 0.80625$; $d_{25/4\,\text{vac.}} = 0.78522$.

Dunstan ermittelte für $d_{25/\,\text{vac.}} = 0.7821$; 0.7880; 0.7896.

B. Innere Reibung:

Ausflusszeit bei 0°: 164.8 Sekunden
„ „ 25°: 101.3 „

$$\text{Demnach ist:} \quad \eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 0.8063 \,.\, 164.8}{0.99987 \,.\, 132.5} = \mathbf{0.01785}$$

$$\eta_{25} = \frac{0.00891 \,.\, 0.7853 \,.\, 101.3}{0.99707 \,.\, 66.2} = \mathbf{0.01075}.$$

Für den Temperaturkoeffizienten ergibt sich der Wert:

$$a = \frac{0.01785 - 0.01075}{0.01075 \,.\, 25} = \mathbf{0.0262}.$$

Für die innere Reibung des Äthylalkohols liegen folgende auf die gleichen Temperaturen bezogene Messungen vor:

Thorpe und Rodger:	$\eta_0 = 0{\cdot}01770$;	$\eta_{25} = 0{\cdot}01091$
Pagliani und Battelli:	$\eta_0 = 0{\cdot}01838$;	—
Wijkander:	—	$\eta_{25} = 0{\cdot}01138$
Dunstan:	—	$\eta_{25} = 0{\cdot}01113$

Tabelle 3. **Äthylenglykol,** $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$.

Spezifisches Gewicht bei 0°: $d_{0/4\,\text{vac.}} = \mathbf{1{\cdot}1274}$

„ 25°: $d_{25/4\,\text{vac.}} = \mathbf{1{\cdot}1099}$

Innere Reibung bei 0°: $$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}1274 \,.\, 3766{\cdot}7}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}5699}$$

$$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}1099 \,.\, 1120{\cdot}4}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}1679}$$

Temperaturkoeffizient der innern Reibung $$a = \frac{0{\cdot}5699 - 0{\cdot}1679}{0{\cdot}1679 \,.\, 25} = \mathbf{0{\cdot}0957}$$

Von Dunstan (loc. cit.) werden für Glykol folgende Angaben gemacht:

$$d_{25/4} = 1{\cdot}1110$$
$$\eta_{25} = 0{\cdot}1733$$

II. Aldehyde.

Tabelle 4. **Acetaldehyd,** CH_3COH.

Die nachstehenden Werte gelten für ein frisch destilliertes Präparat; ältere Präparate weisen — trotz des richtigen Siedepunktes — höhere Werte für das spezifische Gewicht und die Viskosität auf.

Spezifisches Gewicht bei 0°: $d_{0/4\,\text{vac.}} = \mathbf{0{\cdot}8045}$

„ 10°: $d_{10/4\,\text{vac.}} = \mathbf{0{\cdot}7921}$

Perkin ermittelte folgende Werte:

$$d_{0/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}8056$$
$$d_{10/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}7951$$

Innere Reibung: $$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 0{\cdot}8045 \,.\, 26{\cdot}0}{0{\cdot}99987 \,.\, 133{\cdot}0} = \mathbf{0{\cdot}002797}$$

$$\eta_{10} = \frac{0{\cdot}01303 \,.\, 0{\cdot}7921 \,.\, 24{\cdot}1}{0{\cdot}99973 \,.\, 97{\cdot}3} = \mathbf{0{\cdot}002557}$$

Temperaturkoeffizient $$a = \frac{0{\cdot}002797 - 0{\cdot}002557}{0{\cdot}002557 \,.\, 10} = \mathbf{0{\cdot}0094}$$

Nach Thorpe und Rodger ist:

$$\eta_0 = 0{\cdot}00267 \text{ und } \eta_{10} = 0{\cdot}00244.$$

Tabelle 5. **Propionaldehyd,** $CH_3CH_2.COH$.

Ganz ähnlich dem Acetaldehyd verhält sich auch der Propionaldehyd: auch hier tritt beim Stehen des reinen Körpers alsbald eine

Umlagerung ein; infolgedessen nehmen die Dichte und Viskosität zu. Ein frisch destilliertes Präparat besass folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht: $d_{0/4\,vac.} = 0.8379$
$d_{25/4\,vac.} = 0.8051$
Innere Reibung: $\eta_0 = 0.004672$
$\eta_{25} = 0.003445$
$a = 0.0142$

Nebenbei sei bemerkt, dass der Schmelzpunkt des Propionaldehyds bei -81^0 lag.

Tabelle 6. **Furfurol,** $C_4H_3O.CHO$.

Frisch destilliert über festem Kaliumhydroxyd.

Spezifisches Gewicht bei 0°: $d_{0/4\,vac.} = 1.1808$
bei 25°: $d_{25/4\,vac.} = 1.1544$
Innere Reibung bei 0°: $\eta_0 = 0.02475$
bei 25°: $\eta_{25} = 0.01494$
Temperaturkoeffizient $a = 0.0262$

Tabelle 7. **Benzaldehyd,** $C_6H_5.CHO$.

Frisch destilliertes Präparat.

Spezifisches Gewicht.
Bei 0°: $d_{0/4\,vac.} = 1.0639$ (nach Kopp: 1.0636)
bei 25°: $d_{25/4\,vac.} = 1.0415$

Innere Reibung.

Bei 0°: $$\eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 1.0639 \,.\, 160.5}{0.99987 \,.\, 132.5} = 0.02292$$

bei 25°: $$\eta_{25} = \frac{0.00891 \,.\, 1.0415 \,.\, 99.2}{0.99707 \,.\, 66.2} = 0.01395$$

Temperaturkoeffizient $$a = \frac{0.02292 - 0.01395}{0.01395} = 0.0257$$

Für Benzaldehyd liegen einige Angaben von Dunstan vor, und zwar:

$d_{25/4\,vac.} = 1.050 - 1.049$
$\eta_{25} = 0.01445$, bzw. 0.01321

Tabelle 8. **Salicylaldehyd,** $C_6H_4<^{OH}_{CHO}$.

Spezifisches Gewicht.
Bei 0°: $d_{0/4\,vac.} = 1.1748$
bei 25°: $d_{25/4\,vac.} = 1.1526$

Der Schmelzpunkt unseres Präparats lag bei -10 bis -11^0, und nicht, wie meist angegeben, bei -20^0.

Innere Reibung.

Bei 0°: $$\eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 1.1748 \,.\, 377.8\ \text{sec.}}{0.99987 \,.\, 132.5\ \text{sec.}} = 0.0596$$

bei 25°: $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}1526 \,.\, 180{\cdot}6}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}0281}$

Temperaturkoeffizient $a = \frac{0{\cdot}0596 - 0{\cdot}0281}{0{\cdot}0281 \,.\, 25} = \mathbf{0{\cdot}0448}$

Tabelle 9. **Anisaldehyd**, $p\text{-}C_6H_4<^{OCH_3}_{CHO}$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°$. $d_{0/4\,\text{vac.}} = 1{\cdot}1404$
$t = 25°$. $d_{25/4\,\text{vac.}} = 1{\cdot}1191$

Innere Reibung.

$t = 0°$. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}1404 \,.\, 721{\cdot}1}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}1389}$

$t = 25°$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}1191 \,.\, 279{\cdot}9}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}0422}$

$a = \frac{0{\cdot}1389 - 0{\cdot}0422}{0{\cdot}0422 \,.\, 25} = \mathbf{0{\cdot}0917}$

III. Säureanhydride und -chloride.

Folgende Säureanhydride und -chloride wurden untersucht:

Essigsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid, Citrakonsäureanhydrid, Acetylchlorid und Propionylchlorid.

Tabelle 10. **Essigsäureanhydrid**, $(CH_3CO)_2O$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°$. $d_{0/4\,\text{vac.}} = 1{\cdot}0999$ (nach Kopp: 1·0969)
$t = 25°$. $d_{25/4\,\text{vac.}} = 1{\cdot}0715$

Innere Reibung.

$t = 0°$. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}0999 \,.\, 87{\cdot}8^{\text{sec.}}}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}5^{\text{sec.}}} = \mathbf{0{\cdot}01295}$

$t = 25°$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}0715 \,.\, 59{\cdot}5^{\text{sec.}}}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}2^{\text{sec.}}} = \mathbf{0{\cdot}00860}$

$a = \frac{0{\cdot}01295 - 0{\cdot}00860}{0{\cdot}00860 \,.\, 25} = \mathbf{0{\cdot}0202}$

Nach Thorpe und Rodger beträgt:

$\eta_0 = 0{\cdot}01242$, und
$\eta_{25} = 0{\cdot}00844$

Tabelle 11. **Isobuttersäureanhydrid**, $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHCO\right)_2O$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°$. $d_{0/4} = 0{\cdot}9739$
$t = 25°$. $d_{25/4} = 0{\cdot}9499$

Innere Reibung.

$t = 0^0$. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 0{\cdot}9739 . 147{\cdot}9 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}01933}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 0{\cdot}9499 . 95{\cdot}3}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}01220}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0234}$

Tabelle 12. **Citrakonsäureanhydrid,** $\begin{matrix} CH_3 . C . CO \\ \| \\ HCCO \end{matrix} \rangle O.$

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0$. $d_{0/4} = 1{\cdot}2649$ (Knops fand $d_{0/4} = 1{\cdot}2673$)
$t = 25^0$. $d_{25/4} = 1{\cdot}2380$ (Knops: $d_{25/4} = 1{\cdot}2396$)

Innere Reibung.

$t = 0^0$. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}2649 . 436{\cdot}1 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}07403}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}2380 . 202{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}03379}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0476}$

Tabelle 13. **Acetylchlorid,** CH_3COCl.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0$. $d_{0/4} = 1{\cdot}1358$
$t = 25^0$. $d_{25/4} = 1{\cdot}0982$.

Innere Reibung.

$t = 0^0$. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1358 . 32{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}004878}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}0982 . 26{\cdot}1 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}003869}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0104}$

Tabelle 14. **Propionylchlorid,** CH_3CH_2COCl.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0$. $d_{0/4} = 1{\cdot}0825$
$t = 25^0$. $d_{25/4} = 1{\cdot}0508$

Innere Reibung.

$t = 0^0$. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}0825 . 42{\cdot}7 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}00620}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}0508 . 32{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}00460}$

Temperaturkoeffizient $a = \mathbf{0{\cdot}0139}$

IV. Ester organischer und anorganischer Säuren.

Tabelle 15. **Cyanessigsäuremethylester,** $CH_2CN . COOCH_3$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0$. $d_{0/4} = 1{\cdot}1492$
$t = 25^0$. $d_{25/4} = 1{\cdot}1225$

Innere Reibung.

$t = 0°.\quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1492 . 356{\cdot}3 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 131{\cdot}4 \text{ sec.}} = 0{\cdot}0555$

$t = 25°.\quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1225 . 170{\cdot}4 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 65{\cdot}6} = 0{\cdot}0261$

$a = 0{\cdot}0451$

Tabelle 16. **Cyanessigsäureäthylester,** $CH_2CN . COOC_2H_5$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°.\quad d_{0|4} = 1{\cdot}0817$
$t = 25°.\quad d_{25|4} = 1{\cdot}0564$

Innere Reibung.

$t = 0°.\quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}0817 . 348{\cdot}7 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = 0{\cdot}0506$

$t = 25°.\quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}0564 . 175{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = 0{\cdot}0250$

$a = 0{\cdot}0410$

Tabelle 17. **Benzoylessigsäureäthylester,** $C_6H_5COCH_2 . COOC_2H_5$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°.\quad d_{0/4} = 1{\cdot}1328$
$t = 25°.\quad d_{25/4} = 1{\cdot}1106$

Innere Reibung.

$t = 0°.\quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1328 . 174{\cdot}6 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = 0{\cdot}265$

$t = 25°.\quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1106 . 539 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = 0{\cdot}0805$

$a = 0{\cdot}0918$

Tabelle 18. **Malonsäuredimethylester,** $CH_2\langle{}^{COOCH_3}_{COOCH_3}$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°.\quad d_{0/4} = 1{\cdot}1722$
$t = 25°.\quad d_{25/4} = 1{\cdot}1437$

Innere Reibung.

$t = 0°.\quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1722 . 235{\cdot}4 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = 0{\cdot}0370$

$t = 25°.\quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1437 . 130{\cdot}1 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = 0{\cdot}0200$

$a = 0{\cdot}0339$

Tabelle 19. **Salpetersäureäthylester,** $NO_2—OC_2H_5$.

Die Bestimmungen wurden an zwei verschiedenen Präparaten und mit verschiedenen Apparaten durchgeführt.

Spezifisches Gewicht.	I. Präparat.	II. Präparat.
$t = 0°.$	$d_{0\|4} = 1{\cdot}1359$	$d_{0\|4} = 1{\cdot}1352$
$t = 25°.$	$d_{25\|4} = 1{\cdot}1012$	$d_{25\|4} = 1{\cdot}1003$

Innere Reibung. I. Präparat.

$t = 0^0. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}1359 \,.\, 43{\cdot}2 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}00659}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}1012 \,.\, 33{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}00497}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0130}$

II. Präparat.

$t = 0^0. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}1352 \,.\, 42{\cdot}7 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 131{\cdot}4} = \mathbf{0{\cdot}00656}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}1003 \,.\, 33{\cdot}2 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 65{\cdot}6} = \mathbf{0{\cdot}00497}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0128}$

Tabelle 20. **Schwefelsäuredimethylester,** $SO_2 \langle {OCH_3 \atop OCH_3}$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0. \quad d_{0/4} = 1{\cdot}3490$
$t = 25^0. \quad d_{25/4} = 1{\cdot}3206$

Der Schmelzpunkt lag bei — 10 bis — 11°.

Innere Reibung.

$t = 0^0. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}3490 \,.\, 147{\cdot}8 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 131{\cdot}4 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}0270}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}3206 \,.\, 98{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 65{\cdot}6 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}0176}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0212}.$

Tabelle 21. **Schwefelsäurediäthylester,** $SO_2 \langle {OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0. \quad d_{0/4} = 1{\cdot}1987$
$t = 25^0. \quad d_{25/4} = 1{\cdot}1723$

Innere Reibung.

$t = 0^0. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}1987 \,.\, 162{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 131{\cdot}4} = \mathbf{0{\cdot}0264}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}1723 \,.\, 100{\cdot}3 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 65{\cdot}6 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}0160}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0259}.$

Tabelle 22. Symmetr. **Schwefligsäureäthylester,** $SO \langle {OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0. \quad d_{0/4} = 1{\cdot}1047$
$t = 25^0. \quad d_{25/4} = 1{\cdot}0772$

Innere Reibung.

$t = 0^0. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}1047 \,.\, 91{\cdot}2 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 150{\cdot}5 \text{ sec.}} = 0{\cdot}01190$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}0772 . 66{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 75{\cdot}6 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}008392}$

$a = 0{\cdot}0167.$

Tabelle 23. Asymmetr. **Schwefligsäureäthylester,** $C_2H_5 . SO_2OC_2H_5$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0. \quad d_{0/4} = 1{\cdot}1717$

$t = 25^0. \quad d_{25/4} = 1{\cdot}1471$

Innere Reibung.

$t = 0^0. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1717 . 277{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 131{\cdot}4 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}0440}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1471 . 152{\cdot}3 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 65{\cdot}6 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}0238}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0339}.$

V. Nitrile.

Tabelle 24. **Acetonitril,** CH_3CN.

Spezifisches Gewicht. I. Präparat. II. Präparat.

$t = 0^0. \quad d_{0/4} = 0{\cdot}8038 \qquad d_{0/4} = 0{\cdot}8037$

$t = 25^0. \quad d_{25/4} = 0{\cdot}7791 \qquad d_{25/4} = 0{\cdot}7780$

Der Schmelzpunkt unseres Präparats lag bei -30^0, also erheblich höher, als sonst angegeben wird.

Innere Reibung.

$t = 0^0. \quad \text{I.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 0{\cdot}8038 . 41{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}00442}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 0{\cdot}7791 . 32{\cdot}9 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}00346}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0112}.$

$t = 0^0. \quad \text{II.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 0{\cdot}8037 . 47{\cdot}4 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 150{\cdot}5 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}004503}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 0{\cdot}7780 . 38{\cdot}8 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 75{\cdot}6 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}003568}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0105}.$

Aus Wagners und Mühlenbeins Daten berechnet sich für die Reibung der Wert

$\eta_{25} = 0{\cdot}00344.$

Tabelle 25. **Propionitril,** CH_3CH_2CN.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0. \quad d_{0/4} = 0{\cdot}8023$

$t = 25^0. \quad d_{25/4} = 0{\cdot}7782$

Innere Reibung.

$t = 0^0. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 0{\cdot}8023 . 50{\cdot}2 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}00541}$

$t = 25^0. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 0{\cdot}7782 . 39{\cdot}4 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}00413}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0123}.$

Tabelle 26. **Benzonitril,** C_6H_5CN.

Es gelangten zu verschiedenen Zeiten drei verschiedene Präparate zur Untersuchung.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°$. I. $d_{0/4} = 1{\cdot}0296$ II. $d_{0/4} = 1{\cdot}0261$ III. $d_{0/4} = 1{\cdot}0207$

$t = 25°$. $d_{25/4} = 1{\cdot}0075$ $d_{25/4} = 1{\cdot}0025$ $d_{25/4} = 1{\cdot}0002$

Innere Reibung.

$$t = 0°. \quad \text{I.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}0296 \,.\, 140{\cdot}7 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}5} = 0{\cdot}0194$$

$$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}0075 \,.\, 91{\cdot}7 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}2} = 0{\cdot}0125$$

$$a = 0{\cdot}0224.$$

$$t = 0°. \quad \text{II.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}0261 \,.\, 140{\cdot}7 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 131{\cdot}4} = 0{\cdot}0195$$

$$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}0025 \,.\, 90{\cdot}8}{0{\cdot}99707 \,.\, 65{\cdot}6} = 0{\cdot}0124$$

$$a = 0{\cdot}0229.$$

$$t = 0°. \quad \text{III.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}0207 \,.\, 139{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}0} = 0{\cdot}0195$$

$$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}0002 \,.\, 90{\cdot}6 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}3 \text{ sec.}} = 0{\cdot}0122$$

$$a = 0{\cdot}0239.$$

Aus den Daten von J. Wagner-Mühlenbein (loc. cit.) berechnet sich der Wert

$$\eta_{25} = 0{\cdot}0122.$$

Tabelle 27. **Benzylcyanid,** $C_6H_5CH_2CN$.

Zur Bestimmung wurden zwei verschiedene Präparate benutzt.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°$. I. $d_{0/4} = 1{\cdot}0395$ II. $d_{0/4} = 1{\cdot}0306$

$t = 25°$. $d_{25/4} = 1{\cdot}0192$ $d_{25/4} = 1{\cdot}0109$

Innere Reibung.

$$t = 0°. \quad \text{I.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}0395 \,.\, 242{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}5 \text{ sec.}} = 0{\cdot}03376$$

$$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}0192 \,.\, 140{\cdot}6 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}2 \text{ sec.}} = 0{\cdot}0193$$

$$a = 0{\cdot}0299.$$

$$t = 0°. \quad \text{II.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 \,.\, 1{\cdot}0306 \,.\, 242{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 \,.\, 132{\cdot}0 \text{ sec}} = 0{\cdot}03362$$

$$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 \,.\, 1{\cdot}0109 \,.\, 141{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 \,.\, 66{\cdot}3 \text{ sec.}} = 0{\cdot}01928$$

$$a = 0{\cdot}0298.$$

Tabelle 28. **Milchsäurenitril,** $CH_3C\begin{smallmatrix}/OH\\-CN.\\ \backslash H\end{smallmatrix}$

Spezifisches Gewicht. I. Präparat. II. Präparat.

$t = 0°. \quad d_{0/4} = 1{\cdot}0062 \qquad d_{0/4} = 1{\cdot}0034$

$t = 25°. \quad d_{25/4} = 0{\cdot}9845 \qquad d_{25/4} = 0{\cdot}9826$

Innere Reibung.

$t = 0°. \quad \text{I.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}0062\,.\,319{\cdot}4\ \text{sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,131{\cdot}4} = 0{\cdot}04349$

$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,0{\cdot}9845\,.\,165{\cdot}8}{0{\cdot}99707\,.\,65{\cdot}6} = 0{\cdot}0222$

$a = 0{\cdot}0384.$

$t = 0°. \quad \text{II.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}0034\,.\,351{\cdot}9\ \text{sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,150{\cdot}4} = 0{\cdot}04174$

$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,0{\cdot}9826\,.\,185{\cdot}8\ \text{sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,75{\cdot}8} = 0{\cdot}02153$

$a = 0{\cdot}0374.$

VI. Rhodanide und Senföle.

Tabelle 29. **Methylrhodanid,** $CH_3.S.NC.$

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°. \quad d_{0/4} = 1{\cdot}0970$

$t = 25°. \quad d_{25/4} = 1{\cdot}0676$

Innere Reibung.

$t = 0°. \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}0970\,.\,68{\cdot}7\ \text{sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,132{\cdot}5} = 0{\cdot}01011$

$t = 25°. \quad \eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,1{\cdot}0676\,.\,50{\cdot}0\ \text{sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,66{\cdot}2} = 0{\cdot}00719$

$a = 0{\cdot}0162.$

Tabelle 30. **Äthylrhodanid,** $C_2H_5.SNC.$

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°. \quad \text{I.} \quad d_{0/4} = 1{\cdot}0232 \qquad \text{II.} \quad d_{0/4} = 1{\cdot}0186$

$t = 25°. \quad d_{25/4} = 0{\cdot}9977 \qquad d_{25/4} = 0{\cdot}9951$

Innere Reibung.

$t = 0°. \quad \text{I.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}0232\,.\,80{\cdot}8\ \text{sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,132{\cdot}5} = 0{\cdot}0111$

$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,0{\cdot}9977\,.\,58{\cdot}2\ \text{sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,66{\cdot}2} = 0{\cdot}00783$

$a = 0{\cdot}0167.$

$t = 25°. \quad \text{II.} \quad \eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}0186\,.\,79{\cdot}6\ \text{sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,131{\cdot}4} = 0{\cdot}0110$

$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,0{\cdot}9951\,.\,57{\cdot}3\ \text{sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,65{\cdot}6} = 0{\cdot}00775$

$a = 0{\cdot}0166.$

Tabelle 31. **Äthylsenföl,** $C_2H_5.N:SC$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0$. $d_{0/4} = 1{\cdot}0194$

$t = 25^0$. $d_{25/4} = 0{\cdot}9938$

Innere Reibung.

$t = 0^0$. $\eta_0 = \dfrac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}0194 . 61{\cdot}8 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}00846}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \dfrac{0{\cdot}00891 . 0{\cdot}9938 . 46{\cdot}1 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}00618}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0147}$.

Tabelle 32. **Phenylsenföl,** $C_6H_5N:SC$.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^0$. $d_{0/4} = 1{\cdot}1503$

$t = 25^0$. $d_{25/4} = 1{\cdot}1278$

Innere Reibung.

$t = 0^0$. $\eta_0 = \dfrac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1503 . 163{\cdot}2 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 150{\cdot}4 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}02219}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \dfrac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1278 . 104{\cdot}6 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 75{\cdot}8 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}01391}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0238}$.

VII. Nitro- und Nitrosoverbindungen.

Tabelle 33. **Nitromethan,** CH_3NO_2.

Spezifisches Gewicht.	I. Präparat.	II. Präparat.
$t = 0^0$.	$d_{0/4} = 1{\cdot}1635$	$d_{0/4} = 1{\cdot}1643$
$t = 25^0$.	$d_{25/4} = 1{\cdot}1313$	$d_{25/4} = 1{\cdot}1300$

Innere Reibung.

$t = 0^0$. I. $\eta_0 = \dfrac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1635 . 53{\cdot}8 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}00840}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \dfrac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1313 . 41{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}00625}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0138}$.

$t = 0^0$. II. $\eta_0 = \dfrac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1643 . 52{\cdot}6 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 131{\cdot}4} = \mathbf{0{\cdot}00829}$

$t = 25^0$. $\eta_{25} = \dfrac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1300 . 40{\cdot}3 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 65{\cdot}6} = \mathbf{0{\cdot}00619}$

$a = \mathbf{0{\cdot}0135}$.

Aus den Daten von J. Wagner und Mühlenbein (loc. cit.) berechnet sich

$\eta_{25} = 0{\cdot}00611$.

Tabelle 34. **Nitrobenzol,** $C_6H_5NO_2$.

Die Messungen wurden ebenfalls an zwei verschiedenen frisch destillierten Präparaten durchgeführt.

Spezifisches Gewicht I. Präparat. II. Präparat.

$t = 0^\circ$. $d_{0/4} = 1{\cdot}2216$ $d_{0/4} = 1{\cdot}2228$

$t = 25^\circ$. $d_{25/4} = 1{\cdot}1986$ $d_{25/4} = 1{\cdot}1953$

Innere Reibung.

$t = 0^\circ$. I. $$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}2216\,.\,187{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}0307}$$

$t = 25^\circ$. $$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,1{\cdot}1986\,.\,112{\cdot}9 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}0182}$$

$a = \mathbf{0{\cdot}0272}$.

$t = 0^\circ$. II. $$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}2228\,.\,186{\cdot}3 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,131{\cdot}4} = \mathbf{0{\cdot}0308}$$

$t = 25^\circ$. $$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,1{\cdot}1953\,.\,112{\cdot}8}{0{\cdot}99707\,.\,65{\cdot}6} = \mathbf{0{\cdot}0184}$$

$a = \mathbf{0{\cdot}0271}$.

Lineberger (loc. cit.) ermittelte für die Viskosität den Wert: $\eta_{25} = 0{\cdot}01834$; nach den Daten von J. Wagner und Mühlenbein (loc. cit.) berechnet sich $\eta = 0{\cdot}0182$.

Tabelle 35. **Nitrosodimethylin,** $(CH_3)_2N{-}NO$.

Spezifisches Gewicht. I. Präparat. II. Präparat.

$t = 0^\circ$. $d_{0/4} = 1{\cdot}0248$ $d_{0/4} = 1{\cdot}0237$

$t = 25^\circ$. $d_{25/4} = 1{\cdot}0045$ $d_{25/4} = 0{\cdot}9991$

Innere Reibung.

$t = 0^\circ$. I. $$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}0248\,.\,86{\cdot}6 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}0119}$$

$t = 25^\circ$. $$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,1{\cdot}0045\,.\,62{\cdot}2 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}00842}$$

$a = \mathbf{0{\cdot}0166}$.

$t = 0^\circ$. II. $$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,1{\cdot}0237\,.\,95{\cdot}4 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,150{\cdot}4 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}01159}$$

$t = 25^\circ$. $$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,0{\cdot}9991\,.\,70{\cdot}3 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,75{\cdot}8 \text{ sec.}} = \mathbf{0{\cdot}00828}$$

$a = \mathbf{0{\cdot}0160}$.

VIII. Ketone.

Tabelle 36. **Aceton,** CH_3COCH_3.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^\circ$. $d_{0/4} = 0{\cdot}8095$

Der Schmelzpunkt dieses Präparats betrug -76°.

$t = 25^\circ$. $d_{25/4} = 0{\cdot}7854$

Innere Reibung.

$t = 0^\circ$. $$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778\,.\,0{\cdot}8095\,.\,36{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987\,.\,132{\cdot}5} = \mathbf{0{\cdot}003965}$$

$t = 25^\circ$. $$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891\,.\,0{\cdot}7854\,.\,29{\cdot}8 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707\,.\,66{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}003159}$$

$a = \mathbf{0{\cdot}0102}$.

Thorpe und Rodger ermittelten folgende Werte: $\eta_0 = 0.00394$
$\eta_{25} = 0.00308$

Dunstan fand bei 25°: $\eta_{25} = 0.003125$.

Tabelle 37. **Acetylaceton,** $CH_3COCH_2COCH_3$.

Spezifisches Gewicht.

	I. Präparat (alt)	II. Präparat (frisches)	III. Präparat
$t = 0°$.	$d_{0/4} = 1.0025$	$d_{0/4} = 0.9993$	$d_{0/4} = 0.9950$
$t = 25°$.	$d_{25/4} = 0.9774$	$d_{25/4} = 0.9749$	$d_{25/4} = 0.9697$

Innere Reibung.

$t = 0°$. I. $\eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 1.0025 \,.\, 85.8 \text{ sec.}}{0.99987 \,.\, 132.5} = \mathbf{0.01154}$

$t = 25°$. $\eta_{25} = \frac{0.00891 \,.\, 0.9774 \,.\, 59.2 \text{ sec.}}{0.99707 \,.\, 66.2} = \mathbf{0.00780}$

$a = \mathbf{0.0192}$.

$t = 0°$. II. $\eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 0.9993 \,.\, 80.4}{0.99987 \,.\, 131.4} = \mathbf{0.0109}$

$t = 25°$. $\eta_{25} = \frac{0.00891 \,.\, 0.9749 \,.\, 57.3}{0.99707 \,.\, 65.6} = \mathbf{0.00760}$

$a = \mathbf{0.0173}$.

$t = 0°$. III. $\eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 0.9950 \,.\, 79.0 \text{ sec.}}{0.99987 \,.\, 136.9} = \mathbf{0.0102}$

$t = 25°$. $\eta_{25} = \mathbf{0.00725}$

$a = \mathbf{0.0164}$.

IX.

Tabelle 38. **Epichlorhydrin.**

Spezifisches Gewicht.

$t = 0°$. $d_{0/4} = 1.2012$

$t = 25°$. $d_{25/4} = 1.1723$

Innere Reibung.

$t = 0°$. $\eta_0 = \frac{0.01778 \,.\, 1.2012 \,.\, 99.8 \text{ sec.}}{0.99987 \,.\, 136.9 \text{ sec.}} = \mathbf{0.01557}$

$t = 25°$. $\eta_{25} = \frac{0.00891 \,.\, 1.1723 \,.\, 67.0 \text{ sec.}}{0.99707 \,.\, 68.1 \text{ sec.}} = \mathbf{0.01031}$

$a = \mathbf{0.0204}$.

X.

Tabelle 39. **Formamid,** $HCONH_2$.

Der Schmelzpunkt lag bei + 1·8°; die bei 0° ausgeführten Messungen sind an dem überschmolzenen Präparat angestellt worden.

Spezifisches Gewicht.	I.	II.
$t = 0°$.	$d_{0/4} = 1.1494$	$d_{0/4} = 1.1481$
$t = 25°$.	$d_{25/4} = 1.1288$	$d^{25/4} = 1.1280$

Innere Reibung.

$t = 0^{\circ}$. I. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1494 . 448{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 132{\cdot}5} = 0{\cdot}0692$

$t = 25^{\circ}$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1288 . 212{\cdot}3 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 66{\cdot}2} = 0{\cdot}0323$

$a = 0{\cdot}0457$.

$t = 0^{\circ}$. II. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}1481 . 504{\cdot}4 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 150{\cdot}4 \text{ sec.}} = 0{\cdot}06846$

$t = 25^{\circ}$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 1{\cdot}1288 . 240{\cdot}6 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 75{\cdot}8} = 0{\cdot}03202$

$a = 0{\cdot}0455$.

XI.

Tabelle 40. **Pyridin,** C_5H_5N.

Das reinste Handelspräparat „Pyridin Kahlbaum" wurde mit festem Kalihydrat getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Spezifisches Gewicht.

$t = 0^{\circ}$. $d_{0/4} = 1{\cdot}0021$
$t = 25^{\circ}$. $d_{25/4} = 0{\cdot}9784$

Innere Reibung.

$t = 0^{\circ}$. $\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 1{\cdot}0021 . 112{\cdot}5 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 150{\cdot}4 \text{ sec.}} = 0{\cdot}01333$

$t = 25^{\circ}$. $\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 0{\cdot}9784 . 77{\cdot}2 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 75{\cdot}8 \text{ sec.}} = 0{\cdot}008905$

$a = 0{\cdot}0199$.

In der nachstehenden Tabelle wollen wir nun eine Zusammenfassung der gewonnenen Daten für die innere Reibung der 40 reinen Solvenzien ermöglichen. Zu diesem Behufe führen wir die einzelnen Individuen in abnehmender Reihenfolge ihrer Viskosität auf, also η_0 und η_{25}; in der nächsten Rubrik lassen wir die a-Werte folgen, und schliesslich versuchen wir noch die verschiedenen Daten über die Associationsfaktoren, sowie die Dielektrizitätskonstanten dieser Medien zu gruppieren.

Aus den tabellierten Daten lassen sich nun folgende Schlüsse ableiten:

I. Die Reibungskoeffizienten weisen hinsichtlich ihrer Grössenordnung eine sehr grosse Mannigfaltigkeit auf; die absoluten Werte umfassen das Gebiet von $\eta_0 = 0{\cdot}57$ bis $\eta_0 = 0{\cdot}0028$, sie stehen also im Verhältnis von 200 : 1.

II. Der Einfluss der Temperatur ist für alle untersuchten 40 homogenen Flüssigkeiten dem Sinne nach gleich: die Viskosität nimmt durchweg mit steigender Temperatur ab. Der Grösse nach ist dieser

Lösungsmittel	Viskosität		Temperatur-koeffizient der Viskosität	Associationsfaktor nach			Dielektrizitätskonstante
	η_0	η_{25}	α	*Ramsay* und *Shields*	*Longinescu*	*Traube*	ε_{20}
1. Glykol	0·5699	0·1679	0·0957	2·92	1·7	1·88	34·5
Benzoylessigsäureester	0·265	0·0805	0·0918	—	—	1·1	9·2—14·3
Anisaldehyd	0·1389	0·0422	0·0917	—	—	1·31	15·5
Citrakonsäureanhydrid	0·0740	0·0338	0·0476	—	—	—	39·5
Formamid	0·0692	0·0323	0·0457	—	—	2·0	>84
Salicylaldehyd	0·0596	0·0281	0·0448	—	—	1·32	13·9—19·2
Cyanessigsäuremethylester	0·0555	0·0261	0·0451	—	—	1·5	28·8
Cyanessigsäureäthylester	0·0506	0·0250	0·0410	—	—	1·3	26·2
Asym. Schwefligsäureäthylester	0·0440	0·0238	0·0339	—	(1)	—	38·6
10. Milchsäurenitril	0·0435	0·0222	0·0384	—	—	1·45	37·7
Malonsäuredimethylester	0·0370	0·0200	0·0339	—	—	1·35	10·3
Benzylcyanid	0·0338	0·0193	0·0299	—	1·55	—	16·7
Nitrobenzol	0·0307	0·0182	0·0272	1·0	1·1	1·47	33·4—37·4
Schwefelsäuredimethylester	0·0270	0·0176	0·0212	—	0·9	—	46·5
Schwefelsäurediäthylester	0·0264	0·0160	0·0259	—	0·9	—	—
Furfurol	0·02475	0·0149	0·0262	—	1·08	1·89	39·4 (36·5)
Benzaldehyd	0·0229	0·0140	0·0257	0·97	1·3	1·32	16·9 (14·5)
Phenylsenföl	0·0222	0·0139	0·0238	(ca. 1)	—	—	11·0
Benzonitril	0·0194	0·0125	0·0224	0·97	1·7	0·98	26·0
20. Isobuttersäureanhydrid	0·0193	0·0122	0·0234	1	1·0	—	13·6
Äthylalkohol	0·0179	0·0108	0·0262	2·74	2·1	1·67	21·7 (27·4)
Epichlorhydrin	0·0155	0·0103	0·0204	—	—	—	—
Pyridin	0·0133	0·00891	0·0199	0·93—0·97	1·45	1·75	12·5
Essigsäureanhydrid	0·0130	0·00860	0·0202	0·99	—	1·47	17·9
Nitrosodimethylin	0·0119	0·00842	0·0166	—	—	1·44	53·3
Sym. Schwefligsäureäthylester	0·0119	0·00839	0·0167	—	—	—	16·0
Acetylaceton	0·0115	0·00780	0·0192	—	—	1·48	26·0
Äthylrhodanid	0·0110	0·00775	0·0166	1·16	1·6	1·29	26·5
Methylrhodanid	0·0101	0·00719	0·0162	—	—	1·51	35·9
30. Äthylsenföl	0·00846	0·00618	0·0147	1·04	—	1·10	19·4
Methylalkohol	0·00846	0·00580	0·0183	3·43	3·1	1·79	32·5 (34·8)
Nitromethan	0·00829	0·00619	0·0135	—	—	1·88	38·2 (40·4)
Salpetersäureäthylester	0·00656	0·00497	0·0128	—	0·9	1·22	19·4—17·7
Propionylchlorid	0·00620	0·00460	0·0139	(1)	(1)	—	—
Propionitril	0·00541	0·00413	0·0123	1·4	2·3	1·38	27
Acetylchlorid	0·00488	0·00387	0·0104	1·06	1·2	1·24	15·5
Propionaldehyd	0·00467	0·00345	0·0142	—	1·4	—	18·5
Acetonitril	0·00442	0·00346	0·0112	1·6	3·1	1·57	35·8
Aceton	0·00397	0·00316	0·0102	1·26	1·6	1·39	20·7
40. Acetaldehyd	0·00280	—	0·0094	—	2·0	—	21·2

Temperatureinfluss jedoch von Fall zu Fall verschieden, α hat für jedes Solvens einen charakteristischen Wert.

III. Zwischen den Werten für die Viskosität und den zugehörigen

Temperaturkoeffizienten besteht ein sichtbarer Parallelismus; je grösser die Viskosität, um so grösser ist auch der Temperaturkoeffizient, und kleinen Temperaturkoeffizienten entsprechen auch geringe Viskositätswerte. Für zahlreiche Solvenzien gilt angenähert folgende Beziehung:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\eta_3}{\eta_4} = \frac{a_1}{a_2} = \frac{a_3}{a_4}, \text{ bzw. } \frac{\eta_1}{a_1} = \frac{\eta_2}{a_2} = \frac{\eta_3}{a_3} = \cdots \text{Konst.}$$

Zum Beispiel:

	η_{25}	a	$\frac{\eta_{25}}{a}$ = Konst. = 0·43
CH_3OH	0·00580	0·0183	0·32
C_2H_5OH	0·0108	0·0262	0·41
CH_3NO_2	0·00625	0·0138	0·45
CH_3SNC	0·00719	0·0162	0·44
C_2H_5SNC (Rhodanid)	0·00783	0·0167	0·47
C_2H_5NSC (Senföl)	0·00618	0·0147	0·42
CH_3CN	0·00357	0·0105	0·34
C_2H_5CN	0·00413	0·0123	0·34
C_6H_5CN	0·0124	0·0229	0·54
$C_3H_5ONO_2$	0·00497	0·0128	0·39
$CH_2CN.COOCH_3$	0·0261	0·0451	0·58
CH_3COCH_3	0·00316	0·0102	0·31
CH_3COCl	0·00387	0·0104	0·37
C_2H_5COCl	0·00460	0·0139	0·33
$CH_3CO > O$ / CH_3CO	0·00860	0·0202	0·43
Anisaldehyd	0·0422	0·0917	0·46
Furfurol	0·0149	0·0262	0·57
Acetylaceton	0·00780	0·0192	0·41
Nitrosodimethylin	0·00828	0·0160	0·52
Pyridin	0·00890	0·199	0·45
			im Mittel 0·43 = $\frac{\eta_{25}}{a}$

IV. Die **Associationsfaktoren** der betreffenden Solvenzien stehen in keinem sichtbaren Verhältnis zu den Reibungskoeffizienten; nichtassociierte Medien können sowohl grosse, als auch kleine Reibungskoeffizienten besitzen, und associierten Flüssigkeiten kommt bald eine kleine, bald eine grosse Viskosität zu. In gleicher Weise lässt sich auch kein einfacher Zusammenhang zwischen dem **Molekularvolumen** $\frac{M}{d}$ und der innern Reibung erkennen. Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass auch zwischen der innern Reibung und den **Dielektrizitätskonstanten** kein Parallelismus konstatiert werden kann.

V. Die **chemische Natur** der Lösungsmittel übt einen enormen Einfluss auf die Grösse der innern Reibung aus; die Viskosität ist daher eine im hohen Grade **konstitutive Eigenschaft**. Schon **Graham** (1861) wies nach, dass eine Beziehung besteht zwischen der Transpira-

bilität der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung. — Die beiden äussersten Glieder unserer Tabelle sind besonders charakteristische Illustrationen für die Rolle chemischer Faktoren: Glykol mit dem grössten Reibungskoeffizienten und Acetaldehyd mit dem kleinsten sind einfach konstituiert und besitzen dasselbe Kohlenstoffskelett! Um einen bessern Einblick in die Rolle der Natur der Elemente und Gruppen, der Anordnung und Bindung der Atome, der Homologie usw. zu gewinnen, wollen wir einige Substanzen übersichtlich gruppieren.

η_{25}:

	$\leftarrow C{<}^{O}_{H}$ (Aldehyd)	$\swarrow COCH_3$ (Keton)	$\swarrow CN$ (Nitril)	$\swarrow C{<}^{O}_{Cl}$ (Säurechlorid)	$\leftarrow NCS$ (Senföl)	$\swarrow NO_2$ (Nitro-)	$\leftarrow SNC$ (Rhodan-)	$\swarrow COOH$ (Säure)	$\swarrow OH$ (Alkohol)
$CH_3 \rightarrow$	0·00256 (10°)	0·00316	0·00346	0·00387	—	0·00619	0·00719	(0·0113)	0·00580
$C_2H_5 \rightarrow$	0·00345	—	0·00413	0·00460	0·00618	—	0·00775	0·0103	0·0108
$C_6H_5 \rightarrow$	0·0140	—	0·0125	—	0·0139	0·0182	—	—	—
$C_6H_5CH_2 \rightarrow$	—	—	0·0193	—	—	—	—	—	—

In den vertikalen Reihen sind die Substanzen nach der Homologie aufgeführt, während die Horizontalreihen die Zunahme der Reibung für jede Klasse (Methyl-, Äthyl-, Phenylverbindungen) und jede Gruppe veranschaulichen. Es ergibt sich, dass in den homologen Reihen die Reibung mit dem Molekulargewicht zunimmt[1]), was bereits Graham, alsdann Rellstab, sowie Přibram und Handl bewiesen haben; insbesondere kommt dem Benzolring eine die Viskosität steigernde Bedeutung zu. In gleicher Weise erhöht sich in homologen Reihen der Temperaturkoeffizient der Viskosität. Hinsichtlich des spezifischen Einflusses verschiedener Radikale lässt sich aussagen, dass im allgemeinen 1. jede einzelne Gruppe in durchaus charakteristischer Weise die Viskosität beeinflusst, und 2. alle Radikale hinsichtlich ihrer Wirkungsweise in eine Stufenfolge sich bringen lassen, die in den homologen Reihen erhalten bleibt. Die Einführung der verschiedenen Grup-

[1]) Die ersten Glieder der homologen Reihen zeigen oft Anomalien; so z. B. ist die innere Reibung der Essigsäure grösser als die der Propionsäure, und die gleiche Abweichung tritt uns bei den Methyl- und Äthylestern der Schwefelsäure und Cyanessigsäure entgegen. Es sei auch an die Ausnahmestellung des Wassers in der homologen Reihe der Alkohole erinnert.

pen bedingt eine Steigerung der Reibungskoeffizienten in folgender Reihenfolge:

$$\overset{\nearrow}{C}OH < \overset{\nearrow}{C}OCH_3 < \overset{\nearrow}{C}N < \overset{\nearrow}{C}OCl < \overset{\nearrow}{N}CS < \overset{\nearrow}{N}O_2$$

(Aldehyde < Ketone < Nitrile < Säurechloride < Senföle < Nitrokörper

$$< \overset{\nearrow}{S}NC < \overset{\nearrow}{C}OOH \lesseqgtr \overset{\nearrow}{O}H$$

< Rhodanide < Säuren ⋚ Alkohole).

Zweiter Abschnitt. Gemische der Ionisierungsmittel.

Um einen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, wie sie hinsichtlich der innern Reibung von Gemischen guter Ionisierungsmittel obwalten, wurden die vier Lösungsmittel: Milchsäurenitril, Acetonitril, Cyansäuremethylester und Aceton eingehender untersucht.

Tabelle 41. **Milchsäurenitril + Acetonitril.**

$t = 0°$.

100 Vol.-% Milchsäurenitril	100 Vol.-% Acetonitril	25 Vol.-% Milchsäurenitril + 75 Vol.-% Acetonitril	50 Vol.-% Milchsäurenitril + 50 Vol.-% Acetonitril	75 Vol.-% Milchsäurenitril + 25 Vol.-% Acetonitril
		Gefunden: $d_{0\|4}$ =		
1·0062	0·8173	0·8626	0·9095	0·9589
		Berechnet: $d_{0\|4}$ =		
(1·0062)	(0·8173)	0·8645	0·9117	0·9588
		Ausflusszeit, gefunden:		
319·4 Sek.	42·0 Sek.	59·9 sec.	87·6 sec.	152·4 sec.
		Ausflusszeit, berechnet:		
(319·4 Sek.)	(42·0 Sek.)	111·3 sec.	180·7 sec.	250·0 sec.

Unter den „gefundenen" Daten sind die durch das Experiment direkt gewonnenen Werte verstanden; die „berechneten" Werte ergaben sich unter der Voraussetzung, dass sowohl die Dichte, als auch die innere Reibung der entsprechenden Gemische genau dem additiven Schema sich einordnen, d. h. aus den Eigenschaften der beiden Komponenten additiv sich ergeben. Vergleichen wir nun beide Gruppen von Eigenschaften untereinander, so tritt uns das eigentümliche Resultat entgegen, dass die Daten für das spezifische Gewicht in sehr befriedigender Weise dem Summengesetze gehorchen, d. h. die berechneten Werte fallen innerhalb der Versuchsfehler mit den experimentell gefundenen Werten zusammen, eine Volumenvermehrung oder -verminderung tritt also beim Mischen nicht ein: ganz anders ist aber das Verhalten der Werte für die innere Reibung. Es ergibt sich, dass keines

der Gemische auch nur annähernd die nach dem additiven Schema berechnete innere Reibung aufweist; die experimentell gefundenen Ausflusszeiten sind nur halb so gross, als man für das Gemisch zweier „indifferenter“ Solvenzien erwarten sollte. Es muss also geschlossen werden, dass die beiden Medien in der Mischung eine erhebliche Änderung ihrer Konstitution erfahren, infolgedessen die Viskosität — eine sehr empfindliche Eigenschaft konstitutiven Charakters — so wesentliche Änderungen erfährt. Diese konstitutive Veränderung der Lösungsgenossen kann zum Teil in einer Verminderung des Associationsgrades derselben beruhen, und zwar aus folgenden Gründen: 1. beide Solvenzien sind in erheblichem Masse associiert, 2. dem hydroxylhaltigen Nitril kommt ein höherer Associationsgrad, bzw. ein grösseres Associationsvermögen zu als dem sauerstofffreien Acetonitril, 3. parallel damit weist auch der stärker associierte Körper eine grössere Viskosität auf, 4. die Association, bzw. Viskosität nimmt zu, wenn die Temperatur abnimmt, und ein Abbau der associierten Molekeln tritt auf, wenn die Temperatur gesteigert und zum Lösen ein Medium mit noch grösserm Associationsvermögen gewählt wird. Im Einklang hiermit können wir ersehen, dass die Ausflusszeit, bzw. die Viskosität der drei Gemische bei 0° durchweg wesentlich geringer ist, als berechnet wurde, und wir werden auch sofort erkennen, dass die Temperatursteigerung tatsächlich die Diskrepanz zwischen berechneter und gefundener Viskosität ganz bedeutend verringert.

Tabelle 42. **Milchsäurenitril + Acetonitril.**

$t = 25°$.

100 Vol.-% Acetonitril	75 Vol.-% Acetonitril + 25 Vol.-% Milchsäurenitril	50 Vol.-% CH_3CN + 50 Vol.-% Milchsäurenitril	25 Vol.-% CH_3CN + 75 Vol.-% Milchsäurenitril	100 Vol.-% Milchsäurenitril
		Spezifisches Gewicht gefunden, $d_{25\|4}$ =		
0·7896	0·8374	0·8865	0·9356	0·9845
		Spezifisches Gewicht berechnet, $d_{25\|4}$ =		
(0·7896)	0·8383	0·8870	0·9358	(0·9845)
		Ausflusszeit, gefunden:		
33·5 Sek.	44·2 Sek.	61·3 Sek.	92·9 Sek.	165·8 Sek.
		Ausflusszeit, berechnet:		
(33·5 Sek.)	66·6 Sek.	91·7 Sek.	132·7 Sek.	(165·8 Sek.)

Auch bei 25° gehorchen die spezifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen in vorzüglicher Weise dem additiven Schema, dagegen gehen die nach beiden Verfahren ermittelten Ausflusszeiten wiederum auseinander. Die Abweichungen sind auch hier im selben

Sinn, d. h. die experimentell gefundenen Daten sind kleiner als die berechneten, die Viskosität der Komponenten hat durch den Lösungsvorgang eine Abnahme erfahren, jedoch beträgt diese Abnahme bei 25° nur ein Drittel, während bei 0° die Reibung um die Hälfte zurückging.

Man kann auch in diesem Verhalten ein gutes Hilfsmittel zur Reinheitsprüfung einer gegebenen Flüssigkeit erblicken; zu diesem Behuf ermitteln wir die innere Reibung einer als rein geltenden Flüssigkeit bei niedriger Temperatur (0°) und vergleichen den erhaltenen Wert mit dem für die chemisch reine Substanz geltenden, wegen der Empfindlichkeit dieser Eigenschaft für konstitutive Beeinflussungen werden wir die Verunreinigung selbst durch kleine Mengen deutlich wahrnehmen.

Zur Illustration der geschilderten Verhältnisse, bzw. der sehr erheblichen Wechselwirkung zwischen den sogenannten indifferenten Lösungsmitteln, sei noch ein weiteres Paar von Solvenzien hier betrachtet.

Tabelle 43. **Aceton + Cyanessigsäuremethylester.**

$t = 0°$.

100 Vol.-% Aceton	75 Vol.-% Aceton + 25 Vol.-% Cyanessigsäureester	50 Vol.-% Aceton + 50 Vol.-% Ester	25 Vol.-% Aceton + 75 Vol.-% Ester	100 Vol.-% Cyanessigsäureester
Spezifisches Gewicht gefunden, $d_{0\|4}$ =				
0·8121	0·9030	0·9862	1·0697	1·1492
Spezifisches Gewicht berechnet, $d_{0\|4}$ =				
0·8121	0·8964	0·9807	1·0649	(1·1492)
Ausflusszeit, gefunden:				
37·7 Sek.	56·1 Sek.	90·7 Sek.	168·5 Sek.	356·3 Sek.
Ausflusszeit, berechnet:				
37·7 Sek.	117·4 Sek.	197·0 Sek.	276·5 Sek.	(356·3 Sek.)

Tabelle 44. **Aceton + Cyanessigsäuremethylester.**

$t = 25°$.

100 Vol.-% Aceton	75 Vol.-% Aceton + 25 Vol.-% Cyanessigsäureester	50 Vol.-% Aceton + 50 Vol.-% Ester	25 Vol.-% Aceton + 75 Vol.-% Ester	100 Vol.-% Cyanessigsäureester
Spezifisches Gewicht gefunden, $d_{25\|4}$ =				
0·7851	0·8739	0·9607	1·0437	1·1225
Spezifisches Gewicht berechnet, $d_{25\|4}$ =				
0·7851	0·8694	0·9538	1·0381	1·1225
Ausflusszeit, gefunden:				
31·2 Sek.	42·6 Sek.	62·4 Sek.	98·8 Sek.	168·4 Sek.
Ausflusszeit, berechnet:				
31·2 Sek.	65·5 Sek.	99·8 Sek.	134·1 Sek.	168·4 Sek.

An diesem Lösungsmittelpaar kehren im allgemeinen die Verhältnisse wieder, wie wir sie für das System Acetonitril—Milchsäurenitril kennen gelernt haben. Als eine besondere Tatsache tritt hier noch die Beziehung zwischen den berechneten und gefundenen Dichten hinzu: für alle Gemische und bei beiden Versuchstemperaturen resultiert eine erhebliche Diskrepanz der spezifischen Gewichte. Für dieses Lösungsmittelpaar versagt daher das additive Schema sowohl hinsichtlich der Dichten, wie der innern Reibung. Dabei zeigen diese Abweichungen merkwürdigerweise einen entgegengesetzten Charakter, und zwar weisen die Dichten auf eine Kontraktion der Volumina hin, während umgekehrt die Daten für die Viskosität durchweg kleiner sind, als die Berechnung erwarten liess, also gleichsam auf eine Flüssigkeit von geringerm spezifischen Gewicht hindeuteten.

Die eben abgehandelten Solvenzien liefern uns ein weiteres Material zu dem wichtigen Problem nach der Natur des Lösungsvorganges, ob derselbe ein physikalisches oder ein chemisches Phänomen ist. Wir haben gesehen, dass Medien, für welche keine chemische Wechselwirkung a priori zulässig erscheint, ungeachtet dessen bei 0° eine tiefgehende Veränderung erleiden, indem ihre physikalischen Eigenschaften — die Dichten und Reibungskoeffizienten — eine oft sehr grosse Abweichung vom additiven Schema aufweisen. Eine chemische Veränderung der Komponenten beim Lösen ist daher sicherlich vorhanden, und aufs neue zeigt sich, dass der Begriff der sogenannten indifferenten Lösungsmittel unhaltbar wird; praktisch gibt es keine indifferenten Lösungsmittel[1]). Was nun die Frage nach dem Chemismus dieser tiefgehenden Veränderungen beim Lösungsvorgang betrifft, so lässt sich für die abgehandelten Solvenzienpaare sowohl eine Entassociierung der polymeren Molekeln, als auch eine Tautomerisation und — wenn auch zum geringen Teil — eine elektrolytische Dissociation als naheliegende Ursache jener chemischen Veränderung hinstellen[2]).

Dritter Abschnitt. Salzlösungen.

Der Zweck der gegenwärtigen Untersuchung präzisierte sich dahin, die innere Reibung und ihren Temperaturkoeffizienten mit den Grössen des elektrischen Leitvermögens und dessen Temperaturkoeffizienten zu vergleichen, um einen etwaigen Zusammenhang zwischen diesen zwei

[1]) Vgl. auch Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 402 (1905).

[2]) Vgl. auch Walden, Diese Zeitschr. **46**, 155ff. 162ff. (1903).

fundamentalen Eigenschaften von Lösungen aufzudecken. Das bisher über die Viskosität und ihre Änderung mit der Temperatur gegebene Material betrifft die **reinen** Solvenzien; die Daten für die Leitfähigkeit beziehen sich aber auf die **Lösungen** des „Normalelektrolyten" $N(C_2H_5)_4J$ in den entsprechenden Ionisierungsmitteln. Naturgemäss können die aus den reinen Lösungsmitteln abgeleiteten Werte nicht ohne weiteres den an den elektrolytischen Lösungen ermittelten Werten gegenübergestellt werden. Dagegen werden die Verhältnisse weit vergleichbarer werden, wenn wir den **Grenzfall** betrachten, d. h. die **unendlich verdünnten** oder sehr stark verdünnten **Lösungen** unserer Untersuchung zugrunde legen; die Leitfähigkeiten solcher Lösungen werden dann die maximalen, also Λ_∞ sein, und die Viskosität dieser Lösungen wird der Viskosität der zugehörigen reinen Solvenzien überaus nahekommen, bzw. identisch sein. Dass diese Voraussetzung zutrifft, und die Werte für die innere Reibung der reinen Lösungsmittel tatsächlich zusammenfallen mit den Reibungskoeffizienten der verdünnten Lösungen, wird durch die nachstehenden Tabellen belegt. Die Messungen wurden an mehrern Lösungen durchgeführt, wobei für die Wahl der Lösungsmittel und Konzentrationen nur ökonomische Prinzipien massgebend waren. In einzelnen Fällen wurde neben der Viskosität auch die elektrische Leitfähigkeit parallel gemessen.

Tabelle 45. **Acetylaceton.**

		Reines Solvens	Lösung von $N(C_2H_5)_4J$: $v = 200$	$v = 3400$
$t = 0°$	d	= 0·9950	0·9963	0·9950
	η_0	= 0·01021	0·01018	0·0102
$t = 25°$	d	= 0·9697	0·9710	0·9701
	η_{25}	= 0·00725	0·00734	0·00726
	α	= 0·0162	0·0159	0·0162

Tabelle 46. **Epichlorhydrin.**

		Solvens	Lösung von $N(C_2H_5)_4J$: $v = 200$
$t = 0°$	d	= 1·2012	1·2034
	η_0	= 0·01559	0·01568
$t = 25°$	d	= 1·1713	1·1741
	η_{25}	= 0·01031	0·01036
	α	= 0·0204	0·0206

Tabelle 47. **Benzonitril.**

	Reines Solvens	Lösung von $N(C_2H_5)_4J$: $v = 205$	$v = 5120$
$t = 0°$	$d = 1.0207$	1.0212	1.0207
	$\eta_0 = 0.0195$	0.01981	0.01956
$t = 25°$	$d = 0.9997$	1.0002	1.0000
	$\eta_{25} = 0.0122$	0.01233	0.01223
	$a = 0.0239$	0.0242	0.0240

Tabelle 48. **Acetonlösung.**

		$N(C_2H_5)_4J$, $v = 200$	Reines Aceton
$t = 25°$	Ausflusszeit	31.1 Sek.	31.2 Sek.
$t = 0°$	Ausflusszeit	37.4 „	37.6 „

Tabelle 49. **Cyanessigsäuremethylester.**

		Lösung: $N(C_2H_5)_4J$, $v = 200$	Reiner Ester
$t = 25°$	Ausflusszeit	168.7 Sek.	168.4 Sek.
$t = 0°$	Ausflusszeit	356.9 „	356.3 „

Nach 36 Stunden unverändert.

Tabelle 50. Symmetr. **Schwefligsäureäthylester.**

		Lösung: $N(C_2H_5)_4J$ auf $v = 1160$	Reiner Ester
$t = 25°$	Ausflusszeit	66.2 Sek.	66.0 Sek.
$t = 0°$	Ausflusszeit	91.6 „	91.2 „

Tabelle 51. **Benzylcyanid.**

	Reines Solvens	Lösung von $N(C_2H_5)_4J$: $v = 204$	$v = 3060$
$t = 0°$	$d = 1.0306$	1.0318	1.0306
	$\eta_0 = 0.0336$	0.03408	0.0338
$t = 25°$	$d = 1.0109$	1.0113	1.0109
	$\eta_{25} = 0.01928$	0.01943	0.01935
	$a = 0.0298$	0.0302	0.0299

Acetonitril.

Das reine Lösungsmittel wies, parallel gemessen, die folgenden Werte auf.

$$d_{0/4} = 0.8037 \qquad \eta_0 = 0.004503$$
$$d_{25/4} = 0.7787 \qquad \eta_{25} = 0.003568 \Big\} \; a = 0.0105$$

Spez. Leitfähigkeit: $\varkappa_{25} = 0.565 . 10^{-6}$; $\varkappa_0 = 0.450 . 10^{-6}$; daraus $c = 0.0102$.

Tabelle 52. **Acetonitril;** Salz: CdJ_2.

I. Versuchsreihe.

v	$\Lambda_{korr.}$ bei 0°	$\Lambda_{korr.}$ bei 25°
175·2	33·22	31·67
350·4	—	32·35
701·0	35·15	33·22

Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit $c = -0.0022$

Nach 24stündigem Stehen ist die Leitfähigkeit ein wenig gestiegen.

Spezifisches Gewicht für $v = 701$: $d_{0/4} = 0.8044$; $d_{25/4} = 0.7784$

Innere Reibung ($v = 701$): $\eta_0 = 0.00453$

$\eta_{25} = 0.00354$

Temperaturkoeffizient der Reibung: $a = 0.0110$

II. Versuchsreihe.

v	$\Lambda^0_{korr.}$	$\Lambda^{25}_{korr.}$
174·1	34·63	33·6
348	35·57	33·72

$\longrightarrow$ $d_{0/4} = 0.8050$; $\eta_0 = 0.00454$; $d_{25/4} = 0.7793$; $\eta_{25} = 0.00357$ $\Big\}$ $a = 0.0110$

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit $c = \dfrac{33.72 - 35.57}{35.57 \,.\, 25} = -0.0021$

Beide Versuchsserien zeigen, dass die innere Reibung und deren Temperaturkoeffizient praktisch identisch sind mit denen für das reine Lösungsmittel. Dagegen zeigte der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ein abweichendes Verhalten: während für das reine Solvens c und a gleich gross sind und dasselbe Vorzeichen haben, ist für die Lösungen der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ und von anderer Grössenordnung!

Eine ähnliche Diskrepanz weisen die Lösungen des nächstfolgenden Salzes auf.

Tabelle 53. **Acetonitril;** wasserfr. CoJ_2.

Das wasserfreie Salz löste sich nicht ganz klar, so dass die Konzentration nur annähernd stimmt; die schwach trübe Lösung wurde nach dem Filtrieren auf die elektrische Leitfähigkeit und innere Reibung untersucht.

v =	ca. 260	ca. 520	ca. 1040
Λ bei 0° =	111	—	183
Λ bei 25° =	108	131	163

$\Big\}$ $c = \dfrac{163 - 183}{183 \,.\, 25} = -0.0044!$

Für die letzte Verdünnung ergab sich die folgende innere Reibung:

$v = $ ca. 1040 $\quad \eta_0 = 0.00451$, $\eta_{25} = 0.00354$ $\Big\}$ $a = 0.0108$

Also fallen wiederum die Werte für η_0, η_{25} und a mit denen für das reine Lösungsmittel zusammen. Dagegen ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit negativ und von anderer Grössenordnung.

Tabelle 54. **Acetonitril**; Salz: HgJ_2.

Dieses Salz ist in Acetonitril schwerlöslich. Die Ausgangslösung $v = 439{\cdot}4$ war unter Erwärmen bis auf 60° hergestellt worden.

1. $v = 439{\cdot}2$ Liter.
   $t = 25^0$. $\Lambda^{25} = 4{\cdot}66$; diese Lösung wurde in schmelzendes Eis gebracht.
   $t = 0^0$. $\Lambda^0 = 3{\cdot}82$, nach 7 Minuten betrug $\Lambda^0 = 4{\cdot}09$, nach 12 Minuten: $\Lambda^0 = 4{\cdot}63$.

Es tritt hier also ein „elektrisches Altern“ der Lösung auf; der Temperaturkoeffizient c ist anfangs positiv: $c = 0{\cdot}0056$, wird Null und geht in einen negativen Wert über.

2. $v = 878{\cdot}4$ Liter (durch Verdünnen der letztgenannten Lösung — nach 20 Minuten — bereitet):

$t = 25^0$.	Anfangswert		nach 5 Min.		nach 15 Min.		nach 24 Stunden
$\Lambda^{25} =$	5·49	⟶	5·86	⟶	5·94	⟶	10·21

3. $v = 1757$.
   ↓
   $\Lambda = 7{\cdot}56$ Anfangswert, ($t = 25^0$) abgekühlt: 6·12, ($= 0^0$)
   erwärmt: 7·57 ($t = 25^0$)

Gleichzeitig wurde die innere Reibung dieser Lösung bestimmt:

$$\eta_0 = \frac{0{\cdot}01778 . 0{\cdot}8049 . 47{\cdot}9 \text{ sec.}}{0{\cdot}99987 . 150{\cdot}4 \text{ sec.}} = 0{\cdot}00456$$

$$\eta_{25} = \frac{0{\cdot}00891 . 0{\cdot}7788 . 39{\cdot}0 \text{ sec.}}{0{\cdot}99707 . 75{\cdot}8 \text{ sec.}} = 0{\cdot}00358$$

Temperaturkoeffizient $a = 0{\cdot}0107$
Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit $c = 0{\cdot}0097$

Nach diesen ca. 15 Minuten währenden Versuchen überliess man die Lösung dem Prozess des „Alterns“, d. h. die Lösung wurde bei 0° stehen gelassen: sie zeigte alsdann folgende Eigenschaften:

$v = 1757$. $\Lambda^0 = 13{\cdot}00$ (bei 0°), nach dem Erwärmen auf 25° betrug $\Lambda^{25} = 11{\cdot}28$, also war der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit aus dem positiven Wert ($c = 0{\cdot}0097$) in den negativen Wert $c = -0{\cdot}0053$ übergegangen.

Die für diese gealterte Lösung bestimmte innere Reibung zeigte dagegen praktisch dieselben Werte wie die ursprüngliche Lösung ($d_{0/4} = 0{\cdot}8048$ und Ausflusszeit bei $0^0 = 47{\cdot}7$ Sekunden).

Die Lösungen des Quecksilberjodids, HgJ_2, in Acetonitril lassen daher einen eigenartigen „Entwicklungsprozess“ erkennen; die Geschwindigkeit dieser Entwicklung ist am grössten in konzentrierten und „jungen“ Lösungen. Während die innere Reibung diesen Vorgängen gegenüber stumm bleibt, gibt die elektrolytische Leitfähigkeit deutliche

Kunde von denselben: das Leitvermögen nimmt erheblich zu, und parallel damit ändert sich die Grösse und das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten. Es liegt die Annahme nahe, dass hierbei langsam verlaufende chemische Vorgänge stattfinden, indem z. B. das rote Quecksilberjodid eine Umwandlung in eine andere Modifikation erfährt[1]), welche ein besserer Elektrolyt ist und bei tiefen Temperaturen eine grössere Lebensdauer aufweist.

Tabelle 55. **Acetonitril + $HgCl_2$.**

Erste Versuchsreihe. Die Lösung wurde bei 25° präpariert.

$t = 25°$ $v = 7.4$ Liter.

Zeit	$\Lambda^{25}_{korr.}$		Parallel die innere Reibung	
Anfangswert	0·161	⟶	Ausflusszeit	38·4 Sek.
5 Min.	0·181	⟶	„	38·4 „
10 „	0·221			
15 „	0·266	⟶	„	38·3 „
25 „	0·369	⟶	„	38·2 „
40 „	0·489	⟶	„	38·4 „
55 „	0·545			
85 „	0·597	⟶	„	38·4 „
135 „	0·601		i. M.	38·3 Sek.
160 „	0·616			
225 „	0·616			

Spez. Gewicht $d_{25/4} = 0·8089$

$$\eta_{25} = \frac{0·00891 . 0·8089 . 38·3 \text{ sec.}}{0·99707 . 75·8 \text{ sec.}} = 0·00365$$

sogleich auf 0° gebracht: $\Lambda^0_{korr.} = 0·491$, —
nach 12 Stunden: $\Lambda^0_{korr.} = 0·543$ ⟶
auf 25° erwärmt: nach 5 Stdn. $\Lambda^{25}_{korr.} = 0·614$

Hieraus: Temperaturkoeffizient $c = \frac{0·616 - 0·543}{0·543 . 25} = +0·0051$

Zweite Versuchsreihe. Um eine etwaige Wirkung der platinierten Elektroden zu eliminieren, wurden für diesen Versuch blanke Platinelektroden benutzt. Alsdann galt es noch, die Rolle der „Vorgeschichte" der zu untersuchenden Lösung näher zu bestimmen, d. h. die Herstellungstemperatur mit zu berücksichtigen. Demnach wurde das Salz schnell bei 0° in Lösung gebracht und gemessen.

$t = 0°$ $v = 7.4$ Liter

Versuchsdauer	$\Lambda^0_{korr.}$		Parallel die innere Reibung	
Anfangswert	0·131		Ausflusszeit	
nach 10 Min.	0·146	⟶	i. M.	48·1 Sek.
„ 30 „	0·181	⟶	„	48·0 „

[1]) Vgl. z. B. Kastle und Reed, Amer. Chem. Journ. 27, 209.

nach 55 Min. 0·222
„ 70 „ 0·249 ⟶ i. M. 48·1 Sek.
„ 150 „ 0·374 ⟶ „ 48·0 „
i. M. 48·0 Sek.

Spez. Gewicht $d_{0/4} = 0·8341$

$$\eta_0 = \frac{0·01778.0·8341.48·0}{0·99987.150·4} = \mathbf{0·00473}$$

$$a = \frac{0·00473 - 0·00365}{0·00365.25} = \mathbf{0·00118}$$

↓

Alsdann auf 18° gebracht und 12 Stdn. stehen gelassen:
$\Lambda^{18}_{korr.} = \mathbf{0·655}$.

↓

Hiernach wiederum auf 0° abgekühlt und 5 Stunden stehen gelassen:

der Anfangswert $\Lambda^0_{korr.} = 0·596$
geht durch ein Minimum $\Lambda^0_{korr.} = 0·566$
und erreicht den Endwert $\Lambda^0_{korr.} = \mathbf{0·594}$

Der Temperaturkoeffizient der Endwerte der Leitfähigkeiten ist demnach:

$$c = \frac{0·655 - 0·594}{0·594.18} = +\,0·0057. \; -$$

Auch das Quecksilberchlorid zeigt daher ein für Elektrolyte ungewohntes, bzw. seltenes[1]) Verhalten; wie das Salz HgJ_2, erweist es sich in Acetonitril als überaus empfindlich der Zeit und Wärme gegenüber. Je nach ihrer „Vorgeschichte" zeigt die Lösung andere Anfangs- und Endwerte für $\Lambda_{7·4}$ (vgl. I. und II. Versuchsreihe) und eine andere Geschwindigkeit bei dem Entwicklungsprozess.

Ungeachtet dessen bleibt aber die Viskosität praktisch unverändert, während Λ ums Doppelte, bzw. Vierfache ansteigt, und der Temperaturkoeffizient der innern Reibung weist einen normalen Wert auf, der sich mit demjenigen der andern Lösungen in Acetonitril deckt.

Vierter Abschnitt. Allgemeine Ergebnisse.

Im vorstehenden Abschnitt haben wir an einer grössern Zahl von Lösungen und unter Variation der Konzentration und der Natur der Solvenzien die innere Reibung ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass bei grossen Verdünnungen ($v = > 200$), 1. für die beiden Versuchstemperaturen 0 und 25°, 2. für die verschiedenen Lösungsmittel, und 3. für den „Normalelektrolyten", $N(C_2H_5)_4J$, wie auch für ternäre Salze die

[1]) Vgl. weitere Beispiele: Walden, Diese Zeitschr. **43,** 442. 458. 459 (1903); **54,** 142, 148 ff. (1905); siehe auch Euler, Diese Zeitschr. **28,** 623 (1899).

Reibungskoeffizienten η_0 und η_{25}, und ebenso der Temperaturkoeffizient a praktisch mit den entsprechenden Werten für die reinen Solvenzien zusammenfallen. Wir können demnach die im ersten Abschnitt ermittelten Grössen ohne weiteres übertragen auf die verdünnten, bzw. unendlich verdünnten Salzlösungen.

Nunmehr verfügen wir über ein genügendes und direkt vergleichbares Zahlenmaterial, um die eingangs gestellte Frage nach dem Zusammenhang zwischen innerer Reibung und elektrischem Leitvermögen diskutieren und lösen zu können. In der nachstehenden Tabelle haben wir eine Zusammenfassung der verschiedenen Daten vorgenommen. Unter I. führen wir die verschiedenen Lösungsmittel auf, deren dissociierende Kraft wir bereits früher untersucht hatten; in der II. Rubrik befinden sich die Zahlen für die innere Reibung bei 25°, bezogen auf die reinen Solvenzien, resp. die maximalen Verdünnungen der Salzlösungen; in der Kolumne III. sind nun die Grenzwerte der elektrolytischen Leitfähigkeit verzeichnet, also Λ_∞ bei 25° und gültig für das Normalsalz $N(C_2H_5)_4J$; die Kolumnen IV. und V. führen die Temperaturkoeffizienten a und c der innern Reibung und der elektrischen Leitfähigkeit auf; endlich unter VI. findet sich das Produkt aus dem Grenzwert der Leitfähigkeit und der innern Reibung, beide bei 25° gemessen (siehe Tabelle 56, S. 246).

Aus dieser tabellarischen Gegenüberstellung können wir folgende Schlüsse ableiten, die auf zahlreiche (ca. 30) nichtwässerigen organischen Ionisierungsmittel bezug haben:

1. Die innere Reibung, wie die Leitfähigkeit hängen von der Natur des Solvens ab. Verfolgen wir beide Eigenschaften für jedes einzelne Lösungsmittel, so sehen wir, dass einem Solvens mit kleiner Viskosität ein sehr grosser Grenzwert der Leitfähigkeit gegenübersteht, und vice versa. Vergleichen wir die verschiedenen Lösungsmittel miteinander, so erkennen wir durchweg die Wechselbeziehung, dass den in ihrer Grösse stetig ansteigenden Reibungskoeffizienten die ebenso stetig abnehmenden Grenzwerte parallel gehen. Es besteht also ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der innern Reibung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen $N(C_2H_5)_4^{\cdot}$ und J'. Bei näherer Prüfung finden wir, dass die Grenzwerte Λ_∞^{25} umgekehrt proportional sind den zugehörigen Reibungskoeffizienten bei 25°, und zwar

$$\Lambda'_\infty : \Lambda''_\infty = \eta''_\infty : \eta'_\infty,$$

oder allgemein:

$$\Lambda'_\infty \cdot \eta'_\infty = \Lambda''_\infty \cdot \eta''_\infty = \cdots \text{Konst.} = \mathbf{0{\cdot}700}.$$

Unter Anwendung ein und desselben Elektrolyten $[N(C_2H_5)_4J]$

Tabelle 56.

Bei 25°.

I. Ionisierungsmittel	II. η_∞^{25} im Mittel	III. Λ_∞^{25}	IV. a	V. c	VI. $\Lambda_\infty^{25} \cdot \eta_\infty^{25}$ = Konst.
Aceton	0·00316	225	0·0102	0·0102	0·711
Acetonitril	0·00346	200	0·0112	0·0103	0·692
Acetylchlorid	0·00387	172	0·0104	0·0088	0·666
Propionitril	0·00413	165	0·0123	0·0112	0·682
Salpetersäureäthylester	0·00497	138	0·0128	0·0120	0·686
Methylalkohol	0·00580	124	0·0183	0·0159	0·719
Nitromethan	0·00619	120	0·0135	0·0137	0·743
Äthylsenföl	0·00618	106	0·0147	0·0127	0·653
Methylrhodanid	0·00719	96	0·0162	0·0149	0·690
10. Äthylrhodanid	0·00775	84·5	0·0166	0·0144	0·655
Acetylaceton	0·00780	82	0·0192	0·0175	0·640
Essigsäureanhydrid	0·00860	76	0·0202	0·0179	0·654
Epichlorhydrin	0·0103	66·8	0·0204	0·0209	0·688
Äthylalkohol	0·0108	60	0·0262	0·0238	0·648
Benzonitril	0·0125	56·5	0·0224	0·0237	0·706
Benzaldehyd	0·0140	42·5 (?)	0·0257	0·0224	(0·595)
Furfurol	0·0149	50	0·0262	0·0267	0·745
Schwefelsäurediäthylester	0·0160	43	0·0259	0·0261	0·688
Schwefelsäuredimethylester	0·0176	43	0·0212	0·0214	0·757
20. Nitrobenzol	0·0182	40	0·0272	0·0240	0·728
Benzylcyanid	0·0193	36	0·0299	0·0308	0·695
Milchsäurenitril	0·0215	(40)	0·0374	0·0328	(0·860
Asym. Schwefligsäureäthyl	0·0238	26·4	0·0339	0·0333	0·628
Cyanessigsäureäthylester	0·0250	28·2	0·0410	0·041	0·705
Salicylaldehyd	0·0281	25	0·0448	0·047	0·703
Formamid	0·0321	ca. 25	0·0456	0·044	0·802
Citrakonsäureanhydrid	0·0338	22·5	0·0476	0·046	0·760
Anisaldehyd	0·0422	16·5	0·0917	0·072	0·696
Benzoylessigsäureäthylester	0·0805	ca. 8	0·0918	ca. 0·090	ca. 0·644
30. Glykol	0·1679	ca. 8	0·0957	0·096	(ca. 1·32)
Wasser	0·00891	112·5	0·0398	0·0352	1·00

(Spalte VI, Zeilen Aceton bis Benzoylessigsäureäthylester: im Mittel 0·700)

$\Lambda_\infty^{25} \cdot \eta_\infty^{25} = 0{\cdot}700 =$ Konst.

ist für alle untersuchten Solvenzien bei 25° das Produkt aus der innern Reibung und dem Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit gleich. Hierbei variieren die Grenzwerte zwischen $\Lambda_\infty =$ ca. 8 bis $\Lambda_\infty = 225$.

Des weitern ergibt sich dann die andere Beziehung:

$$\frac{\eta'_\infty}{\eta''_\infty} = \frac{\Lambda''_\infty}{\Lambda'_\infty}, \text{ bzw. } \Lambda'_\infty = \frac{\Lambda''_\infty \cdot \eta''_\infty}{\eta'_\infty}.$$

Die Konstanz des Produkts $\Lambda_\infty^{25} \cdot \eta_\infty^{25}$ für die ca. 30 tabellierten Lösungsmittel, bzw. Lösungen, muss als eine genügende bezeichnet werden: ist doch die genaue Bestimmung des Grenzwertes Λ_∞ mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, und den von mir gegebenen Daten haften

daher sicherlich noch Fehler an. Trotzdem die η_∞-Werte zwischen 0·00316 bis 0·081 liegen und die entsprechenden Λ_∞-Werte von 225 auf ca. 8 fallen, variiert das zugehörige Produkt $\eta_\infty . \Lambda_\infty$ zwischen 0·71 — 0·64, und der Mittelwert aus den 29 Einzelbestimmungen ist $C =$ **0·700**.

Die grössten Abweichungen von diesem Mittelwert treffen wir bei folgenden Lösungsmitteln an: Formamid, Milchsäurenitril, Glykol. Die zwei zuerstgenannten Medien zeichnen sich durch eine grosse Eigenleitfähigkeit aus, infolgedessen sind die Λ_v-Werte bei grossen Verdünnungen unsicher; für Glykol aber sind die Leitfähigkeitswerte sehr klein, die Viskosität und der Temperaturkoeffizient sehr gross, aus diesem Grunde wird Λ_∞ ebenfalls fehlerhaft. — Das Wasser nimmt eine besondere Stellung ein, und wiederum ergibt sich, dass die für wässerige Salzlösungen ermittelten Beziehungen und Gesetze nicht ohne weiteres auf die nichtwässerigen Lösungen übertragen werden können: das Wasser als Solvens bildet nicht den Prototyp für die andern Lösungsmittel, sondern stellt einen Grenztypus dar, für welchen die Verhältnisse in besonders übersichtlicher Weise sich ermitteln lassen[1]).

2. Aus der Relation $\Lambda_\infty^{25} . \eta_\infty^{25} =$ Konst. $= 0·700$ können wir umgekehrt Gebrauch machen, um mit Hilfe der innern Reibung η den Grenzwert der Leitfähigkeit zu ermitteln:

$$\Lambda_\infty^{25} = \frac{0·700}{\eta_\infty^{25}}.$$

3. Sowohl die Fluidität, als auch das elektrische Leitvermögen werden durch Temperaturänderungen in gleicher Weise beeinflusst; beide nehmen mit steigender Temperatur zu. Die linearen Temperaturkoeffizienten der Viskosität (Fluidität) a und Leitfähigkeit c ordnen sich für die verschiedenen Solvenzien genau in derselben Reihenfolge, sie sind teils miteinander identisch, teils von derselben Grössenordnung.

Wenn man beachtet, dass die a-Werte an den reinen Solvenzien, die c-Werte aber meist für endliche Verdünnungen der Lösungen ermittelt worden und mit der Verdünnung veränderlich sind, so lässt sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit sagen, dass für ein und dasselbe Solvens im allgemeinen beide Koeffizienten praktisch identisch sind, also:

$$a = c.$$

---

[1]) Vgl. auch Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 529 f., 547 ff., 580 ff., 592, 596 (1902).

4. Infolgedessen lässt sich erwarten, dass die für 25° gültige Relation zwischen der Viskosität und Leitfähigkeit auch für andere Temperaturen Geltung besitzt. Zur Prüfung dieser Folgerung können wir die Daten der innern Reibung bei 0° und die früher ermittelten Grenzwerte der Leitfähigkeit bei 0°, also η^0_∞ und Λ^0_∞, direkt verwenden. Die nachstehende Tabelle gibt uns einen Überblick über die experimentell gewonnenen Tatsachen.

Bei 0°.

Ionisierungsmittel	Innere Reibung η^0_∞	Grenzwert Λ^0_∞	$\Lambda^0_\infty \cdot \eta^0_\infty$ = Konst.
1. Aceton	0·00397	177	0·707
Propionitril	0·00541	129	0·698
Nitromethan	0·00829	93·5	0·775
Methylalkohol	0·00846	90	0·761
Äthylsenföl	0·00846	82	0·694
Methylrhodanid	0·0101	70	0·707
Acetylaceton	0·0115	57	0·656
Sym. Schwefligsäureäthylester	0·0119	55	0·655
Essigsäureanhydrid	0·0130	52·5	0·683
10. Epichlorhydrin	0·0156	43·2	0·674
Äthylalkohol	0·0179	37	0·662
Benzonitril	0·0194	35·5	0·689
Furfurol	0·0248	30	0·743
Schwefelsäurediäthylester	0·0264	26	0·686
Schwefelsäuredimethylester	0·0270	28	0·756
Nitrobenzol	0·0307	25	0·768
Benzylcyanid	0·0338	19	0·642
Asym. Schwefligsäureäthylester	0·0440	14·4	0·634
19. Citrakonsäureanhydrid	0·0740	10·5	0·777
		im Mittel	**0·700**

Der bei 25° konstatierte Zusammenhang zwischen der innern Reibung und den Grenzwerten der elektrischen Leitfähigkeit bleibt auch bei 0° bestehen: hier wie dort ist die Aufeinanderfolge der Medien hinsichtlich der Zu-, bzw. Abnahme der Werte für η_∞ und Λ_∞ dieselbe, hier wie dort sind beide Zahlenreihen einander umgekehrt proportional.

Aus dieser Zusammenstellung ersehen wir ferner, dass — unter Anwendung ein und desselben Elektrolyten — für die verschiedenartigen Ionisierungsmittel auch bei 0° das Produkt aus innerer Reibung und maximaler Leitfähigkeit einen konstanten Wert besitzt:

$$\eta^0_\infty \cdot \Lambda^0_\infty = \text{Konst.} = \mathbf{0{\cdot}700}.$$

Hieraus können wir den Grenzwert der Leitfähigkeit bei 0° berechnen:

$$\Lambda^0_\infty = \frac{\text{Konst.}}{\eta^0_\infty}.$$

Alsdann ergibt uns ein Vergleich beider Konstanten, dass sie unter-

einander praktisch identisch sind, d. h.:

$$\eta^{25}_{\infty} \cdot \Lambda^{25}_{\infty} = \eta^{0}_{\infty} \cdot \Lambda^{0}_{\infty} = \mathbf{0{\cdot}700}.$$

Daraus ergibt sich ferner:

$$\frac{\eta^{25}_{\infty}}{\eta^{0}_{\infty}} = \frac{\Lambda^{25}_{\infty}}{\Lambda^{0}_{\infty}}.$$

Allgemein können wir nun folgenden Satz aussprechen:

Bei Anwendung ein und desselben Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ ist für nichtwässerige (organische) Solvenzien das Produkt aus der innern Reibung und dem Grenzwert der Leitfähigkeit von der Natur des Solvens und von der Temperatur unabhängig, also:

$$\frac{d(\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty})}{d\vartheta} = 0.$$

5. Wenn wir nach einer Erklärung dieser empirisch gefundenen Wechselbeziehungen fragen, so ist folgendes in Betracht zu ziehen:

Die Voraussetzungen, von denen wir ausgehen, sind: a. sehr grosse Verdünnungen, b. ein und derselbe Elektrolyt, bzw. gleichbleibende Ionen, c. ganz verschiedene Solvenzien, die je nach ihrer Natur eine verschiedene dissociierende Kraft haben. Die Ionenbeweglichkeit ist nach der Theorie von der Reibung der Ionen abhängig; praktisch hat sich ergeben, dass für jedes einzelne Lösungsmittel eine charakteristische Ionenbeweglichkeit existiert, d. h. eine von der Natur des Solvens bedingte Ionenreibung auftritt. Jedes einzelne Solvens hat seine eigene innere Reibung; die Erfahrung zeigt nun, dass zwischen der Ionenbeweglichkeit (dem Grenzwert Λ_{∞}) und der Viskosität der Lösungsmittel durchweg die Relation besteht, dass $\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} =$ Konst., sowie dass Fluidität und Leitfähigkeit durch Temperaturänderungen in identischer Weise beeinflusst werden. Für die Grösse der Ionenbeweglichkeit erscheint daher als massgebender Faktor nicht die Reibung der Ionen, sondern die Reibung der Flüssigkeitsteilchen (des Solvens) überhaupt. Dieses Ergebnis wird am ehesten verständlich, wenn — wie es Kohlrausch unlängst vorbildlich für wässerige Lösungen dargelegt hat — angenommen wird, dass das wandernde Ion mit einer grössern Anzahl Molekeln des Lösungsmittels associiert ist und nunmehr eine Reibung erfährt, die praktisch zusammenfällt mit der Reibung des Solvens. Die Natur des Ions äussert sich alsdann dadurch, dass sie die Anzahl dieser associierten Molekeln des Lösungsmittels bestimmt.

Riga, Physiko-chemisches Institut des Polytechnikums,
Oktober 1905.

Zu den Ableitungen der Phasenregel.

Von

A. Byk.

Herr Wind[1]) hat einen Beweis der Phasenregel gegeben und dabei die Ansicht geäussert, dass die von Herrn Nernst[2]) in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie durchgeführte Ableitung an einigen Stellen in der Schlussweise nicht befriedigend sei. Da diese Frage im wesentlichen bisher nur in einer mündlichen Unterredung zwischen den genannten Autoren erörtert worden ist[3]), so erscheint es wünschenswert, die beiden Ableitungen einmal in ihrem gegenseitigen Verhältnis zu betrachten.

Bei der Ableitung der Phasenregel pflegt so verfahren zu werden, dass man die für den innern Zustand sämtlicher Phasen charakteristischen Variablen und die zwischen ihnen im Gleichgewicht bestehenden Bedingungsgleichungen aufsucht. Diese Gleichungen können sich auf virtuelle Änderungen im Innern einer Phase oder auch zwischen mehrern Phasen beziehen. Der Überschuss der Anzahl von Variablen über diejenige der Bedingungsgleichungen gibt den Freiheitsgrad des Systems. Die Ableitungen der Herren Nernst und Wind unterscheiden sich nun in erster Linie durch die Natur und, was hier wesentlicher ist, die Anzahl der gewählten Variablen. Dann wird, damit die Phasenregel sich in beiden Fällen gleichmässig ergibt, natürlich auch die Anzahl der Bedingungsgleichungen eine verschiedene sein.

Herr Nernst benutzt zur Bestimmung des Zustandes einer Phase neben Druck und Temperatur die n Konzentrationen (Anzahl g-Moleküle pro Liter) der n unabhängigen Bestandteile, hat also im ganzen bei y Phasen $yn + 2$ Variable. Dabei ist angenommen, dass sämtliche unabhängigen Bestandteile in allen Phasen, sei es auch in verschwindender Menge, vorkommen. Herr Nernst nimmt, streng genommen, die Existenz aller n Molekülgattungen nur in einer einzigen Phase an. Doch ändert die Ausdehnung auf sämtliche Phasen nichts an dem Charakter

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 390 (1900).

[2]) 2. Auflage S. 564.

[3]) Diese Zeitschr. **43**, 114 (1903).

seiner Ableitung, macht aber den Vergleich mit dem Windschen Verfahren durchsichtiger. Der Fall, dass alle unabhängigen Bestandteile in allen Phasen vorkommen, kann als ein in ihr enthaltener Spezialfall der Nernstschen Annahme betrachtet werden.

Herr Wind betrachtet als Zustandsgrössen neben Temperatur und Druck die Molenzahlenverhältnisse der unabhängigen Bestandteile in jeder Phase. Da er sich von der Voraussetzung freimacht, dass sämtliche Bestandteile in allen Phasen oder auch nur in einer einzigen enthalten sind, so ist der Ausdruck für die Anzahl der Zustandsvariablen des ganzen Systems bei ihm komplizierter. Ist nämlich $n_1, n_2 \ldots n_y$ die Anzahl der unabhängigen Bestandteile in jeder einzelnen der y Phasen, k die Anzahl der heterogenen Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen des Systems, welche nicht auf dem blossen Übergang eines Bestandteils aus einer Phase in die andere beruhen, so ist bei ihm die gesamte Anzahl der Variablen:

$$(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \cdots (n_y - 1) - k + 2.$$

In dieser allgemeinen Ableitung können wir wieder wie vorhin den Spezialfall einführen, dass sämtliche Bestandteile in allen Phasen des Systems vorhanden seien. Dann wird $n_1 = n_2 = \cdots = n$, $k = 0$, weil alle denkbaren Reaktionen im Innern der einzelnen Phasen sich vollziehen können, und die Anzahl der Variablen ist $y(n-1) + 2 = yn + 2 - y$. Die Anzahl der Bedingungsgleichungen, welche diese Variablen verbinden, ist:

$$n_1 + n_2 + \cdots n_y - k - \alpha.$$

Nun wird in unserm speziellen Falle $n_1 = n_2 = \cdots = n$, $k = 0$ und auch α, die Anzahl der unabhängigen Bestandteile des ganzen Systems, wird gleich n, der Anzahl der unabhängigen Bestandteile der einzelnen Phasen. Wir erhalten also für die Anzahl der Bedingungen $ny - n = n(y-1)$.

Herr Nernst führt die $y.n$ Konzentrationen der sämtlichen Phasen auf die n Konzentrationen der ersten Phase durch die Bemerkung zurück, dass durch die Zusammensetzung einer Phase die aller übrigen im Gleichgewicht eindeutig bestimmt sei. Er führt also implizite die Anzahl von $ny - n = n(y-1)$ Bedingungsgleichungen ein. Ebenso viele Bedingungsgleichungen hat, wie erwähnt, auch Herr Wind. Während nun aber bei diesem sich herausstellt, dass entsprechend der Phasenregel für $y = n + 2$ das System keinen Freiheitsgrad mehr besitzt, würde bei Herrn Nernst, der über y Variable mehr verfügt, dasselbe zunächst noch y Freiheitsgrade haben. Natürlich ist das nicht der Fall; es müssen eben noch y Bedingungsgleichungen hinzutreten, und diese

sind in der Nernstschen Ableitung nichts anderes wie die y Zustandsgleichungen der einzelnen Phasen.

Herr Nernst gerät so in die Notwendigkeit nachzuweisen, dass überhaupt Zustandsgleichungen in jeder Phase eines Systems von beliebig vielen Bestandteilen existieren. Dabei ist uns natürlich deren spezielle mathematische Form gleichgültig und auch meistens unbekannt. Es mag dahingestellt bleiben, ob der Nachweis der notwendigen Existenz von Zustandsgleichungen nicht weiter geführt werden könnte, als dies durch Herrn Nernst geschehen ist. Man sieht jedenfalls, dass neben die das Verteilungsgleichgewicht zwischen den einzelnen Phasen betreffenden Gleichungen noch Beziehungen anderer Art treten.

Herr Wind hält es für einen wesentlichen Vorzug seiner Ableitung, dass er ausser einer gewisse Bedingungen für das Verteilungsgleichgewicht implizierenden Formulierung des Entropiegesetzes keine weitere Annahme zu machen braucht. Nun lässt sich aber zeigen, dass auch bei Herrn Wind ausser seinem erwähnten Satz noch eine gewisse Annahme implizite gemacht wird, und dass diese gerade diejenige von Herrn Nernst einschliesst.

Wenn Herr Nernst y Variable mehr hat als Herr Wind, die er mit Hilfe der Zustandsgleichungen eliminiert, so liegt, da es sich doch schliesslich im einen wie im andern Falle um die Bestimmung derselben Phasen handelt, die Frage nahe, ob denn nicht Herr Wind irgendwie bereits von vornherein y Zustandsgrössen eliminiert hat. Gehen wir die Windsche Ableitung durch, so finden wir darin die Bemerkung, dass der Zustand einer Phase im allgemeinen durch Druck, Temperatur und die Molenzahlenverhältnisse der Bestandteile bestimmt sei. Ein Beweis hierfür wird nicht gegeben. Man kann nun freilich sagen, diese Annahme habe etwas unmittelbar Einleuchtendes; aber das kann man schliesslich auch von der Existenz einer Zustandsgleichung behaupten, und vor allem lässt sich eben zeigen, dass diese Annahme diejenige des Herrn Nernst mit einschliesst. Ist jene aber plausibel, so ist die von ihr eingeschlossene Nernstsche Annahme es auch; jedenfalls hat die Windsche Annahme vor der andern dann nicht mehr den Vorzug grösserer Voraussetzungslosigkeit.

Ist der Zustand durch die von Herrn Wind genannten Variablen vollkommen bestimmt, so muss es unter anderm auch das spezifische Volumen der Phase sein oder auch das Verhältnis des Gesamtvolumens V zur Masse M_n des n-ten Bestandteils. Wenn die Ausdrücke der Molenzahlenverhältnisse, auf den n-ten Bestandteil bezogen, lauten $\frac{M_1}{M_n}$,

$\frac{M_2}{M_n}, \ldots \frac{M_{n-1}}{M_n}$, so ist demnach:

$$\frac{V}{M_n} = f\left(p, T, \frac{M_1}{M_n}, \frac{M_2}{M_n}, \ldots \frac{M_{n-1}}{M_n}\right).$$

Nun können wir setzen $\frac{M_\alpha}{M_n} = \frac{\frac{M_\alpha}{V}}{\frac{M_n}{V}}$ und:

$$\frac{V}{M_n} = f\left(p, T, \frac{\frac{M_1}{V}}{\frac{M_n}{V}}, \frac{\frac{M_2}{V}}{\frac{M_n}{V}}, \ldots \frac{\frac{M_{n-1}}{V}}{\frac{M_n}{V}}\right),$$

$$0 = 1 - \frac{M_n}{V} f\left(p, T, \frac{\frac{M_1}{V}}{\frac{M_n}{V}}, \frac{\frac{M_2}{V}}{\frac{M_n}{V}}, \ldots \frac{\frac{M_{n-1}}{V}}{\frac{M_n}{V}}\right).$$

Als Variable kommen hier nur vor: $p, T, \frac{M_1}{V}, \ldots \frac{M_n}{V}$. Die Gleichung hat also die Form:

$$F\left(\frac{M_1}{V}, \frac{M_2}{V}, \ldots \frac{M_n}{V}, p, T\right) = 0.$$

Nun ist aber in der Bezeichnungsweise von Herrn Nernst $\frac{M_1}{V} = c_1$ usw.; also können wir auch schreiben:

$$F(c_1, c_2, \ldots p, T) = 0.$$

Das ist nichts anderes wie die Zustandsgleichung in der Nernstschen Form. Die von Herrn Wind gemachte Annahme enthält also implizite die von Herrn Nernst gemachte Voraussetzung der Existenz von Zustandsgleichungen.

Man kann sich des weitern verdeutlichen, dass die Windsche Annahme sich in der Tat auf eine Elimination von y Variablen zurückführen lässt. Zu diesem Zwecke denken wir uns die Phasenregel in folgender Weise abgeleitet. Die Beschaffenheit der Phasen sei zunächst durch die $yn + 2$ Nernstschen Variablen gegeben: $p, T, c_1' \ldots c_n'$; $c_1'' \ldots c_n''$; $c_1^y, c_2^y \ldots c_n^y$. Dann machen wir weiter die Windsche Annahme und bestimmen die Variablen $c_1' \ldots c_n'$ usw. durch Druck, Temperatur und die Molenzahlenverhältnisse:

$$c_1' = \varphi_1'\left(p, T, \frac{M_1'}{M_n'}, \ldots \frac{M_{n-1}'}{M_n}\right); \ldots c_1^y = \varphi_1^y\left(p, T, \frac{M_1^y}{M_n^y}, \ldots \frac{M_{n-1}^y}{M_n^y}\right);$$

$$c_2' = \varphi_2'\left(p, T, \frac{M_1'}{M_n'}, \dots \frac{M_{n-1}'}{M_n}\right); \dots c_2^y = \varphi_2^y\left(p, T, \frac{M_1^y}{M_n^y}, \dots \frac{M_{n-1}^y}{M_n^y}\right);$$

. . . .

$$c_n' = \varphi_n'\left(p, T, \frac{M_1'}{M_n'}, \dots \frac{M_{n-1}'}{M_n}\right); \dots c_n^y = \varphi_n^y\left(p, T, \frac{M_1^y}{M_n^y}, \dots \frac{M_{n-1}^y}{M_n^y}\right).$$

Dieses Gleichungssystem gestattet yn Variable (alle mit Ausnahme von Druck und Temperatur) durch $y(n-1)$ Variable von Herrn Wind zu ersetzen. Die weitere Ableitung kann dann wie bei diesem erfolgen. Die eben vorgenommene Elimination findet sich bei Herrn Wind zwar nicht explizite; aber seine Annahme kommt auf eine solche Elimination hinaus.

Wir können die beiden Verfahren der Herren Nernst und Wind folgendermassen charakterisieren: Geht man von den Molenkonzentrationen neben Druck und Temperatur als Bestimmungsstücken der Phase aus, so kann man sie erstens wirklich in die thermodynamischen Bedingungsgleichungen für den Übergang der unabhängigen Bestandteile von einer Phase in die andere einführen und sie mit deren Hilfe so weit wie möglich eliminieren; die dann auch im Fall vollständiger tatsächlicher Bestimmtheit des Systems noch übrigen y Variablen sind mit Hilfe der Zustandsgleichungen zu beseitigen. Zweitens kann man zwar von den Nernstschen Variablen ausgehen, eliminiert aus ihnen aber sofort y Zustandsgrössen auf Grund der Windschen Annahme, die, wie wir gesehen haben, diejenige der Zustandsgleichung mit enthält; man kann sich überzeugen[1]), dass sie mit der letztern überhaupt schlechthin identisch ist. Die Elimination geschieht in diesem Falle unter Einführung gewisser neuer Variablen. Bei der verminderten Variablenzahl reichen natürlich nun die thermodynamischen Bedingungen zur völligen Bestimmung des Systems im Falle $y = n + 2$ aus. Beide Verfahren sind hiernach wohl im wesentlichen gleichwertig.

Herr Wind weist ferner darauf hin[2]), dass die Anwendung molekulartheoretischer Vorstellungen bei der rein thermodynamischen Beschaffenheit der Phasenregel in gewissem Sinne bedenklich erscheine, und behandelt im Anschluss an Herrn Planck[3]) einen Fall unabhängig von der Molekularhypothese. Herr Nernst hingegen hat sich bei Bestimmung der unabhängigen Bestandteile wesentlich auf molekulartheo-

---

[1]) Dies geschieht in einer demnächst in den Annalen der Physik erscheinenden Arbeit: Zur Thermodynamik der Zustandsgleichungen.

[2]) Diese Zeitschr. **31**, 396 (1899).

[3]) Vorlesungen über Thermodynamik (1. Aufl.) S. 164.

retische Vorstellungen gestützt. Nun hat allerdings das Planck-Windsche Verfahren sicherlich den Vorzug grösserer Hypothesenfreiheit, aber es ist vielleicht gerechtfertigt, in einem Lehrbuch, das sich doch einmal hauptsächlich auf die Molekularhypothese aufbaut, sie aus didaktischen Gründen auch an dieser Stelle zu gebrauchen. Es kommt hinzu, dass Herr Planck in der neuen Auflage seiner Vorlesungen[1]) ausdrücklich betont hat, dass sich seine Definition der unabhängigen Bestandteile nur auf Fälle wahren Gleichgewichtes beziehe. Übrigens wird auch schon in der ersten Auflage an einer frühern Stelle (§ 149) allgemein hervorgehoben, dass vorwiegend die Bedingungen des stabilen Gleichgewichts abgeleitet werden sollen. Für Fälle, die nicht unter diesen Begriff fallen (Systeme aus zwei Polymeren, Acetylen und Benzol etwa[2])), ist es nötig, auf die Natur der einzelnen Molekülgattungen einzugehen, da hier die blosse Angabe des Mengenverhältnisses von Kohlenstoff zu Wasserstoff auch nach Festlegung von Druck und Temperatur den Zustand noch keineswegs vollkommen bestimmt. Vielleicht liesse sich auch hier schliesslich eine von der Molekularhypothese freie Definition der unabhängigen Bestandteile finden; aber die Frage ist doch jedenfalls noch nicht so weit geklärt, dass es nicht zulässig sein sollte, aus didaktischen Gründen in einem molekulartheoretischen Lehrbuch wenigstens vor der Hand molekulare Vorstellungen zu benutzen.

Herr Nernst nimmt ferner an, dass wenigstens in einer Phase alle unabhängigen Bestandteile zugegen sind; das bezeichnet Herr Wind als eine Hypothese, die besser vermieden werden sollte. Hier ist wieder zu sagen, dass diese übrigens sehr wahrscheinliche Hypothese, die mindestens für die gasförmige Phase thermodynamisch streng bewiesen ist[3]), sich aus didaktischen Gründen empfiehlt. Sie gibt nämlich, wie wir auch vorhin gesehen haben, der Ableitung eine grössere Einfachheit und Gleichförmigkeit, und auch Herr Planck hat sie bevorzugt[4]). Beschränkt man sich auf Fälle, in denen die unabhängigen Bestandteile in endlicher, nachweisbarer Menge in einer Phase vorkommen, so wird die Annahme keine Hypothese, sondern eine Erfahrungstatsache darstellen; sie wird also streng zulässig sein. Vielleicht würde sich diese Beschränkung empfehlen; denn von derartigen Beschränkungen ist doch im Grunde möglicherweise keine Ableitung der Phasenregel ganz frei. Schliesslich stellt ja auch die Plancksche Ableitung in gewissem Sinne

[1]) S. 170.

[2]) Siehe Byk, Diese Zeitschr. 45, 465 (1903).

[3]) Plancks Vorlesungen über Thermodynamik (1. Aufl.) S. 210.

[4]) a. a. O. S. 164.

einen Spezialfall dar, wenn man nämlich, wie in der organischen Chemie sehr oft nötig wird, auch die Fälle mit in Betracht zieht, in denen kein wahres Gleichgewicht herrscht[1]).

Die Vorteile des Windschen gegenüber dem Nernstschen Beweis sind also wohl kaum so gross, wie Herr Wind meint. Vor allem ist er selbst von der Annahme der Existenz einer Zustandsgleichung oder doch einer gleichwertigen Voraussetzung nicht frei, und im allgemeinen Fall, namentlich wenn man auch organische, nur relativ stabile Substanzen mit in Betracht zieht, lässt sich auch die Molekularhypothese nicht ohne weiteres ausschalten. Dabei bleibt allerdings die Frage offen, ob und wie die Existenz von Zustandsgleichungen thermodynamisch begründet werden kann, oder ob die Verwendung von Zustandsgleichungen die Einführung irgend welcher neuen Erfahrungssätze ausser den beiden Hauptsätzen unter allen Umständen nötig macht. Die Beantwortung dieser Frage wäre umso wünschenswerter, als ja die Annahme der Existenz einer Zustandsgleichung nicht nur der Nernstschen, sondern auch der Windschen, wahrscheinlich überhaupt jeder Ableitung der Phasenregel zugrunde liegt.

[1]) Siehe hierzu auch S. 255 dieser Arbeit.

Berlin, November 1905.

Zur Theorie der optischen Drehung.

Von

Chr. Winther.

Einleitung.

Es sind im Laufe der Zeit ziemlich viele Versuche darauf gemacht worden, die optische Drehung mit andern Eigenschaften der betreffenden Stoffe in gesetzmässigen Zusammenhang zu bringen. Keiner von diesen Versuchen ist von genügendem Erfolg begleitet gewesen; bestenfalls sind qualitative Regeln aufgestellt worden, welche zudem mehr oder weniger Ausnahmen erleiden; von einer quantitativen Beherrschung des Zahlenmaterials ist — mit einer Ausnahme, die weiter unten besprochen werden wird — überhaupt nicht die Rede[1]).

Die Ursache für diesen, trotz grosser Opfer an Arbeit und Scharfsinn noch bestehenden, sehr entmutigenden Zustand liegt meiner Meinung nach in dem Umstande, dass man bei allen diesen Versuchen immer nur die Änderung einer einzigen Eigenschaft mit derjenigen der Drehung verglichen hat, anstatt deren zwei oder drei auf einmal zu nehmen. Bei einer für molekulare Änderungen so empfindlichen Eigenschaft wie die optische Drehung steht es doch nicht zu erwarten, dass sie nur von einer Art von molekularen Änderungen beeinflusst werden sollte, während andere, gleichzeitig vor sich gehende molekulare Änderungen völlig wirkungslos wären.

Im folgenden wird ein Versuch gemacht, die Drehungsänderungen von diesem Gesichtspunkte aus qualitativ und quantitativ zu beschreiben, indem sie zu zwei gleichzeitig verlaufenden molekularen Änderungen, denjenigen des Molekularvolumens und des Molekulargewichts, in gesetzmässiger Beziehung gebracht werden.

Die Bedeutung des Molekularvolumens für die Drehungserscheinungen ist namentlich von Patterson[2]) in einer Reihe von vorzüg-

---

[1]) Ich sehe hier von den Versuchen Kanonnikoffs (Journ. f. prakt. Chemie 49, 137) ab (Zusammenhang zwischen Drehung und Brechung), weil spätere Versuche gezeigt haben, dass die von ihm vermutete Relation nicht vorhanden ist.

[2]) Journ. Chem. Soc. 79, 167. 477; 81, 1097, 1134; 85, 765. 1143; 87, 33. 313.

lichen Arbeiten hervorgehoben worden. Die Art, in welcher sich Patterson den betreffenden Zusammenhang vorstellt, ist jedoch, wie auch die Resultate zeigen, wenig glücklich gewählt. Erstens nimmt er an, dass eine Verkleinerung des Molekularvolumens und des molekularen Lösungsvolumens immer von einer Vergrösserung der molekularen Drehung begleitet werden muss. Wie Tammann[1]) gezeigt hat, ist jedoch das berechnete molekulare Lösungsvolumen eine sehr komplizierte Grösse, deren einzelne Glieder unabhängig voneinander variieren können; nicht einmal das Vorzeichen eines der einzelnen Glieder kann aus dem Vorzeichen des Ganzen bestimmt werden. Ganz abgesehen von diesem theoretischen Bedenken wird aber die genannte Annahme gleich dadurch unmöglich gemacht, dass die Drehungen reiner aktiver Stoffe durch Erwärmung sowohl zu- als abnehmen können, während das Molekularvolumen stets zunimmt.

Zweitens nimmt Patterson an, dass die Differenz zwischen dem Molekularvolumen des reinen Stoffes und dem molekularen Lösungsvolumen der unendlich verdünnten Lösung proportional der entsprechenden Drehungsänderung sein muss. Erst in einer seiner letzten Arbeiten[2]) ist es ihm geglückt, einen Fall aufzufinden, wo diese Relation zutrifft, nämlich bei den Lösungen von Menthol in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol, wo er findet:

$$[M]_\infty = [M]_0 + 0{\cdot}97\, \Delta M V.$$

Es wird nachher gezeigt werden, dass die Gültigkeit dieser Formel hier durch das Zusammentreffen mehrerer Faktoren bedingt ist, und dass sie überhaupt nur unter bestimmten Bedingungen oder für gewisse Stoffe gültig sein kann. In der eben zitierten Arbeit finden sich übrigens zwei sehr prägnante Ausnahmen von der erst genannten Annahme, indem die Drehung des Menthyltartrates beim Lösen in Benzol gleichzeitig mit dem molekularen Lösungsvolumen zunimmt, während beide Grössen gleichzeitig abnehmen, wenn Menthyldiacetyltartrat in Nitrobenzol gelöst wird.

Betreffs des Molekulargewichtes gilt zum Teil dasselbe, was oben vom Molekularvolumen gesagt worden ist. Gleichwie letztgenannte Eigenschaft sich entweder in derselben oder der entgegengesetzten Richtung als die Drehung ändern kann, so auch das Molekulargewicht. Und es sind endlich Fälle denkbar, wie der von Walden[3]) untersuchte Itakonsäureamylester, wo das Molekulargewicht für die Drehung keine

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 529 (1896).
[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 33.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 382 (1905).

Bedeutung hat, indem die Einzelmolekeln und die höhern Molekeln dieselben spezifischen Drehungen haben.

Im folgenden werden die zuletzt genannten einfachen Fälle in einer ersten Gruppe behandelt werden; in der zweiten Gruppe werden dann die etwas kompliziertern Fälle, wo sowohl die Änderungen des Molekularvolumens, als diejenige des Molekulargewichtes berücksichtigt werden müssen, zur Besprechung gelangen.

Theorie.

I. Fälle, wo das Molekulargewicht keine Bedeutung hat.

In diesem einfachen Fall wird die Drehungsänderung nur durch die Änderung des Molekularvolumens oder des molekularen Lösungsvolumens bedingt. Betreffs der Form der Abhängigkeit zeigt sich das überaus einfache Verhalten, dass die beiden Änderungen einander proportional sind:

$$\Delta[M] = k \Delta MV,$$

oder:

$$\Delta[\alpha] = k \Delta v,$$

wo v das spezifische Volumen oder spezifische Lösungsvolumen ist. Die Konstante k kann sowohl positive als negative Werte besitzen; jedoch muss verlangt werden, dass sie für einen und denselben Stoff, sowohl in reinem als in gelöstem Zustande dasselbe Vorzeichen besitzt, insofern keine Verbindungen zwischen dem aktiven Stoff und dem Lösungsmittel gebildet werden (siehe unten).

Wenn durch Beobachtung des reinen, aktiven Stoffes bei mehrern Temperaturen ein Wert für k gefunden worden ist, so muss man erwarten, denselben Wert wieder zu finden, wenn man den aktiven Stoff in einer Flüssigkeit löst, mit welcher er keine Verbindung bildet. Wird dagegen eine solche gebildet, so liegt ja ein neuer, aktiver Stoff vor, welcher im allgemeinen einen andern Wert für k haben wird.

Ausser dem oben genannten Itakonsäureamylester ist das Nikotin der einzige, gut untersuchte, aktive Stoff, welcher mit Sicherheit zu dieser Gruppe gezählt werden kann[1]). Leider liegen nur sehr wenige Beobachtungen über reines Nikotin[2]) vor, so dass k in diesem Fall nicht sehr genau bestimmt werden kann.

t	$[\alpha]_D$	$\Delta[\alpha]_D$	v	Δv	k
10·2	— 160·96		0·9819		
		0·59		0·0072	82
20·0	161·55		0·9891		
		0·41		0·0072	57
30·0	161·96		0·9963		
					Mittel 70

[1]) Später sind jedoch mehrere Beispiele gefunden worden, welche in einer folgenden Abhandlung zur Mitteilung gelangen werden.

[2]) Landolt, Lieb. Ann. 189, 319.

Die im folgenden aufgeführten Beobachtungen über Nikotinlösungen sind den Arbeiten von Landolt[1]) und Hein[2]) entnommen. p bedeutet die Prozentmenge des aktiven Stoffs; die übrigen Bezeichnungen verstehen sich von selbst.

Die einzige Lösung, welche mit Sicherheit denselben Wert für k wie das reine Nikotin ergibt, ist diejenige in Aceton (Hein):

p	$[\alpha]_D$	$\Delta[\alpha]_D$	v	Δv	k
93·7	163·68		0·9859		
56·5	163·65	0·03	0·9803	0·0056	54
31·6	163·55	0·13	0·9668	0·0191	68
20·5	163·46	0·22	0·9638	0·0221	99
14·7	163·25	0·43	0·9348	0·0511	84
3·1	162·73	0·95	(0·7179)		Mittel 76

Bei den Lösungen in Äther und Benzol sind die Drehungsänderungen überaus klein und die spezifischen Volumina zudem nicht besonders genau, so dass eine direkte Berechnung von k nicht durchführbar ist. Benutzt man aber den oben gefundenen Wert von k (gleich 73), so lässt sich aus den beobachteten Drehungsänderungen die unter „v ber.“ aufgeführten spezifischen Lösungsvolumina berechnen. Die letzte Spalte enthält die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten spezifischen Lösungsvolumina.

p	$[\alpha]_D$	$\Delta[\alpha]_D$	v beob.	v ber.	Diff.
		Lösung in Äther.			
82·3	164·17		0·9803	0·9803	0
62·9	163·50	0·67	0·9681	0·9711	— 0·0030
37·1	162·78	1·39	(1·0228)	0·9613	+ 0·0615
18·2	162·36	1·81	0·9547	0·9555	— 0·0008
13·3	162·26	1·91	0·9467	0·9541	— 0·0074
5·7	161·72	2·45	(0·9784)	0·9467	+ 0·0317
		Lösung in Benzol.			
84·4	164·29		0·9882	0·9882	0
48·0	164·14	0·15	(0·9422)	0·9861	— 0·0439
25·5	164·10	0·19	0·9829	0·9856	— 0·0027
19·0	163·95	0·34	0·9829	0·9835	— 0·0006
16·4	163·88	0·41	0·9810	0·9826	— 0·0016
8·5	163·67	0·62	(0·9873)	0·9797	+ 0·0076

Wenn man von den vier, entschieden falschen, beobachteten Werten absieht, ist die Übereinstimmung sehr gut.

Ein ganz anderes Verhalten trifft man bei den Lösungen von Nikotin in Wasser, Äthyl- und Propylalkohol (die beiden ersten von Landolt, die letztgenannte Lösung von Hein untersucht):

[1]) Lieb. Ann. **189**, 319 ff. [2]) Inaug.-Dissert. Berlin 1896.

p	$[\alpha]_D$	$\Delta[\alpha]_D$	v	Δv	k
		Lösung in Wasser.			
100	— 161·55		0·9891		
89·92	133·85	27·70	0·9709	0·0182	1522
78·39	109·53	52·02	0·9560	0·0331	1572
65·90	94·24	67·31	0·9406	0·0485	1747
53·48	86·58	74·97	0·9327	0·0564	1673
34·29	80·78	80·77	0·9318	0·0573	1409
17·68	76·94	84·61	0·9273	0·0618	1369
16·34	76·88	84·67	0·9333	0·0558	1517
8·97	75·53	86·02	0·9310	0·0581	1481
					Mittel 1536
		Lösung in Äthylalkohol.			
100	— 161·55		0·9891		
90·09	158·65	2·90	0·9848	0·0043	674
74·93	154·92	6·63	0·9789	0·0121	548
59·93	151·78	9·77	0·9735	0·0156	626
45·08	148·81	12·74	0·9685	0·0206	618
30·03	145·42	16·13	0·9650	0·0241	669
14·96	141·60	19·95	0·9579	0·0312	639
					Mittel 629
		Lösung in Propylalkohol.			
100	— 164·00		0·9896		
88·55	160·76	3·24	0·9856	0·0040	810
60·01	156·34	7·66	0·9774	0·0122	628
25·37	149·92	14·08	(1·0209)	—	—
14·07	147·35	16·65	0·9613	0·0283	588
9·65	146·35	17·65	0·9585	0·0311	567
7·46	145·89	18·11	0·9655	0·0241	751
1·83	143·67	20·33	0·9454	0·0442	460
					Mittel 634

Die Werte von k sind hier von einer vorzüglichen Konstanz, sind aber gleichzeitig von dem für das reine Nikotin gefundenen Wert (73) so absolut verschieden, dass man nach der Theorie auf das Vorhandensein von Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel schliessen darf. Für die wässerige Lösung ist dies schon längst angenommen, wegen der grossen Wärmeentwicklung bei ihrer Mischung und des Auftretens eines Dichtemaximums.

In den im vorhergehenden besprochenen Nikotinlösungen variieren die von Hein kryoskopisch oder ebullioskopisch bestimmten Molekulargewichte innerhalb weiter Grenzen, ohne dass diese Änderungen, wie die obigen Tabellen zeigen, für die Drehung irgendwelche Bedeutung haben.

Ob das von Hein aufgefundene Drehungsminimum bei verdünnten wässerigen Nikotinlösungen von einem Minimum des spezifischen Lösungsvolumens begleitet ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Die Drehungssteigerung geht nämlich nur von 76·84° ($p = 8·3$) auf 77·66°

($p = 1·1$), beträgt somit nur 0·82°. Mit dem oben für die wässerige Lösung gefundenen Wert von k (1536) würde dies nur einer Änderung des spezifischen Lösungsvolumens von 0·0005 entsprechen. In dem hier besprochenen Konzentrationsintervall variiert aber das gemessene spezifische Lösungsvolumen unregelmässig zwischen 0·9285 und 0·9235 (für die verdünnteste Lösung sinkt diese Grösse zudem auf 0·9038), so dass die vorliegenden Messungen bei weitem nicht genügend genau sind, um diese Frage zu entscheiden.

Ein sehr schönes Beispiel liefern die von Gennari[1]) untersuchten wässerigen Lösungen von Nikotinacetat (oder Mischungen von Nikotin und Eisessig mit Wasser). Im folgenden sind die Messungen für Natriumlicht aufgeführt:

p	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	k	
100	—74·18	58·18	0·9480	0·0504	1154	
82·806	16·00	61·61	0·8976	0·0566	1088	
81·259	12·57	68·36	0·8914	0·0612	1117	
78·866	5·82	71·45	0·8868	0·0647	1104	1123
77·844	2·73	73·55	0·8833	0·0652	1128	
77·45	0·63	74·80	0·8828	0·0671	1115	
76·39	+ 0·62	75·35	0·8809	0·0675	1116	
76·30	1·17	83·02	0·8805	0·0716	1160	
76·23	8·84	93·66	0·8764	0·0992	944	
76·100	19·48	95·54	0·8488	0·1018	939	
53·721	21·36	93·03	0·8462	0·0949	980	931
44·300	18·85	91·53	0·8531	0·0999	916	
26·481	17·35	91·14	0·8481	0·1042	875	
24·276	16·96		0·8438			

Die Kurven für die spezifischen Drehungen, für die Dichten (welche bei der Verdünnung mit Wasser stark ansteigen) und für die spezifische Lösungsvolumina bilden bei $p =$ ca. 76 alle sehr scharfe Knicke, welche anzeigen, dass hier eine Änderung in der Konstitution der Lösung eintritt. Noch schärfer kommt dies in den Werten k zum Vorschein. Bis zur Konzentration $p = 76·23$ sind diese Werte völlig konstant und zeigen somit an, dass die Lösung in diesem Intervall eine Verbindung konstanter Zusammensetzung enthält. Von $p = 76·10$ ab erhält k einen ganz andern Wert, der ebenfalls annähernd konstant ist. Man hat hier somit den merkwürdigen Fall, dass eine Lösung ihre Konstitution plötzlich (oder innerhalb eines sehr engen Konzentrationsintervalles) sehr tiefgehend ändert.

Die von Hein untersuchten Lösungen von Nikotin in Anilin und Toluidin weichen etwas von den andern Lösungen ab.

[1]) Diese Zeitschr. 19, 130 (1896).

p	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	k
		Lösung in Anilin.			
100	— 164·29		0·9896		
84·79	160·78	3·51	0·9918	—	—
68·42	157·65	6·64	0·9822	0·0074	897
50·24	156·86	7·43	0·9819	0·0077	965
27·08	156·55	7·74	0·9803	0·0093	832
15·97	156·45	7·84	0·9803	0·0093	843
6·00	156·41	7·88	0·9753	0·0143	551
		Lösung in Toluidin.			
84·96	— 161·40		0·9853		
64·17	158·55	2·85	0·9808	0·0045	633
34·36	157·65	3·75	0·9732	0·0121	310
19·98	157·32	4·08	0·9699	0·0154	265
12·34	156·88	4·52	0·9591	0·0262	172
4·60	156·55	4·85	0·9211	0·0642	76

Während k bei den Lösungen in Anilin noch einigermassen konstant ist, nimmt sie bei den Lösungen in Toluidin mit der Konzentration stark ab. Nach der Theorie lässt sich dies Verhalten auf zweierlei Weise deuten. Entweder ist die Drehung der Verbindung zwischen Nikotin und Toluidin nicht vom Molekulargewicht (von welchem übrigens nichts bekannt ist) unabhängig, was jedoch für eine Nikotinlösung ganz ohne Seitenstück stehen würde und deshalb wenig wahrscheinlich erscheint. Oder aber die Lösung enthält Verbindungen wechselnder Zusammensetzung, wie man es auch für einige andere Lösungen angenommen hat.

Es finden sich ausser dem Nikotin eine Anzahl reine, aktive Stoffe, welche die Bedingung $\Delta[\alpha] = k\Delta v$ erfüllen. Ich führe hier einige derselben an, um die Grössenordnungen der Variationen zu veranschaulichen:

t	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	k
		Glycerylamid[1]).			
100	— 39·98		0·7492		
109·5	39·50	0·48	0·7537	0·0045	107
136	38·11	1·39	0·7664	0·0127	109
182	35·73	2·38	0·7895	0·0231	103
					Mittel 106
		Glycerylanilid[1]).			
100	— 39·98		0·8275		
109	39·12	0·86	0·8328	0·0053	162
139	36·16	2·96	0·8509	0·0181	164
180	31·93	4·23	0·8769	0·0260	163
					Mittel 163

[1]) Frankland, Wharton, Aston, Journ. Chem. Soc. **79**, 270.

t	[α]	Δ[α]	v	Δv	k
Glyceryl-p-toluidid [1]).					
98	— 34·69	0·67	0·8250	0·0070	96
109	34·02	1·64	0·8320	0·0175	94
136	32·38	2·76	0·8495	0·0295	94
179	29·62		0·8790		
					Mittel 95
Methyldi-m-toluylglycerat [2]).					
19·7	+ 26·44	4·05	0·8312	0·0214	173
51	22·39	2·90	0·8526	0·0162	179
73·5	19·49	2·95	0·8688	0·0177	167
98·2	16·54	1·25	0·8865	0·0081	154
109	15·29	3·76	0·8946	0·0226	166
138	11·53		0·9172		
					Mittel 168
Äthyldi-m-toluylglycerat [2]).					
18·5	+ 27·06	3·92	0·8496	0·0241	163
52·5	23·14	3·10	0·8737	0·0157	197
77·5	20·04	2·49	0·8894	0·0156	160
99·1	17·55	1·60	0·9050	0·0074	216
109	15·95	4·03	0·9124	0·0218	185
138	11·98		0·9342		
					Mittel 184
Methyldibenzoylglycerat [3]).					
59·5	+ 22·13	0·46	0·8420	0·0021	219
63·5	21·67	0·34	0·8441	0·0018	189
67·0	21·33	0·53	0·8459	0·0025	212
71·5	20·80	0·20	0·8484	0·0013	154
74·0	20·60	0·27	0·8497	0·0017	159
77·0	20·33	0·44	0·8514	0·0018	244
80·5	19·89	11·34	0·8532	0·0600	189
183	8·55		0·9132		
					Mittel 189
Äthyldibenzoylglycerat [3]).					
16·5	+ 26·28	0·32	0·8336	0·0035	91
22·0	25·96	2·43	0·8371	0·0181	134
49·5	23·53	1·01	0·8552	0·0072	140
60·0	22·52	2·57	0·8624	0·0143	180
83·0	19·95	11·33	0·8767	0·0668	170
183	8·62		0·9435		
					Mittel 143
Propyldibenzoylglycerat [3]).					
19·5	+ 20·71	1·00	0·8495	0·0095	105
34·0	19·71	0·21	0·8590	0·0027	78
38·0	19·50	0·69	0·8617	0·0070	99
48·0	18·81	0·73	0·8687	0·0057	128
56·0	18·08	1·09	0·8744	0·0081	135
68·2	16·99	0·79	0·8825	0·0064	123
78·0	16·20	0·86	0·8889	0·0059	146
87·0	15·34		0·8948		
					Mittel 116

[1]) S. Anm. vor. Seite. [2]) Frankland, Aston, Journ. Chem. Soc. **75**, 493.
[3]) Frankland, MacGregor, Journ. Chem. Soc. **69**, 104.

t	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	k
		Diäthylmonoacetyltartrat[1].			
15	+ 9·03	0·18	0·8433	0·0022	65
18·1	9·21	0·15	0·8455	0·0020	75
20·7	9·36	0·56	0·8475	0·0076	74
31·2	9·92	0·99	0·8551	0·0145	68
50·3	10·91	0·34	0·8696	0·0048	71
56·9	11·25	0·55	0·8744	0·0083	66
67·4	11·80	0·57	0·8827	0·0082	70
77·6	12·37	0·47	0·8909	0·0071	66
86·4	12·84	0·63	0·8980	0·0104	61
99·1	13·47		0·9084		
					Mittel 68
		Diäthyldiacetyltartrat[1].			
56·8	+ 4·37	0·38	0·8906	0·0087	44
67·6	4·75	0·17	0·8993	0·0027	63
71·3	4·92	0·28	0·9020	0·0061	46
78·2	5·20	0·40	0·9081	0·0070	57
86·7	5·60	0·70	0·9151	0·0114	61
100	6·30		0·9265		
					Mittel 54
		Diäthylmonobenzoyltartrat[2].			
24	+ 20·71	0·53	0·8281	0·0101	52
38	20·18	1·16	0·8382	0·0183	63
63	19·02	0·59	0·8565	0·0131	45
79	18·43	0·74	0·8696	0·0157	47
99·5	17·69	1·33	0·8853	0·0305	44
135	16·36		0·9158		
					Mittel 50
		Menthyltartrat[3].			
5·5	— 67·42	0·24	0·9381	0·0021	114
8·5	67·18	0·55	0·9402	0·0086	64
20·7	66·63	1·11	0·9488	0·0130	85
39·3	65·52	0·44	0·9618	0·0079	56
50·1	65·08	0·50	0·9697	0·0054	93
57·2	64·58	0·32	0·9751	0·0034	94
61·7	64·26	0·26	0·9785	0·0042	62
67·5	64·00	0·74	0·9827	0·0057	130
75	63·26	1·24	0·9884	0·0197	63
100	62·02		1·0081		
					Mittel 85

Von keinem dieser Stoffe lässt sich jedoch mit Sicherheit sagen, ob sie wirklich den hier behandelten Gruppen angehören, weil keiner von ihnen gleichzeitig genügend genau in Lösung untersucht worden ist, so dass man gar nicht weiss, ob das Molekulargewicht einen Einfluss hat oder nicht. Wie es nachher gezeigt werden wird, ist es näm-

[1]) MacCrae, Patterson, Journ. Chem. Soc. 77, 1096.
[2]) Frankland, MacCrae, Journ. Chem. Soc. 73, 307.
[3]) Patterson, Taylor, Journ. Chem. Soc. 87, 33.

lich auch bei Stoffen der zweiten Gruppe (Drehung mit dem Molekulargewicht veränderlich) möglich, dass die Formel $\Delta[\alpha] = k\Delta v$ unter gewissen Umständen gültig ist, dann nämlich, wenn nur Einzelmolekeln vorliegen, wenn also der aktive Stoff innerhalb des betreffenden Intervalles gar nicht associiert ist. Ob ein Stoff, welcher dieser Formel gehorcht, zur ersten oder zweiten Gruppe gehört, lässt sich dann, wie schon angedeutet, nur dadurch entscheiden, dass gleichzeitig Drehungs- und Molekulargewichtsbestimmungen in mehrern Lösungsmitteln und bei einer genügenden Anzahl Konzentrationen gemacht werden.

II. Fälle, wo auch das Molekulargewicht drehungsbestimmend wirkt.

Die spezifische Drehung der Einzelmolekeln eines reinen aktiven Stoffes sei $[\alpha]_1$, ihre Menge in der Einheit m_1; die spezifische Drehung der Doppelmolekeln sei $[\alpha]_2$ und ihre Menge m_2. Die Drehung des teilweise associierten Stoffes wäre dann, wenn keine andern Faktoren zukämen gleich:

$$\begin{aligned}[\alpha] &= m_1[\alpha]_1 + m_2[\alpha]_2 \\ &= m_1[\alpha]_1 + (1 - m_1)[\alpha]_2 \\ &= m_1([\alpha]_1 - [\alpha]_2) + [\alpha]_2.\end{aligned}$$

Es wird hier von den Volumenänderungen bei der Mischung der beiden Arten von Molekeln abgesehen.

Wenn die äussern Umstände (Temperatur, Konzentration) variieren, müssen aber, der Theorie gemäss, auch die spezifischen Drehungen der einzelnen Molekelnspezies ihre Werte ändern. Die spezifischen Volumina der beiden Molekelarten seien v_1 und v_2. Man erhält dann:

$$\begin{aligned}[\alpha]_1 &= [\alpha]_1^0 + k_1(v_1 - v_1^0), \\ [\alpha]_2 &= [\alpha]_2^0 + k_2(v_2 - v_2^0),\end{aligned}$$

wenn $[\alpha]_1^0$, $[\alpha]_2^0$ und v_1^0, v_2^0 die spezifischen Drehungen und Volumina beim absoluten Nullpunkte darstellen. Die beiden letzten Gleichungen können auch:

$$\begin{aligned}[\alpha]_1 &= K_1 + k_1 v_1, \\ [\alpha]_2 &= K_2 + k_2 v_2\end{aligned}$$

geschrieben werden. Man erhält dann;

$$[\alpha] = m_1(K_1 - K_2 + k_1 v_1 - k_2 v_2) + K_2 + k_2 v_2.$$

Für eine andere Temperatur oder Konzentration hat man:

$$[\alpha]' = m_1'(K_1 - K_2 + k_1 v_1' - k_2 v_2') + K_2 + k_2 v_2'.$$

Die Änderung der Drehung wird dann:

$$\begin{aligned}[\alpha]' - [\alpha] = \Delta[\alpha] = \Delta m_1[(K_1 - K_2) + (k_1 v_1 - k_2 v_2)] \\ + m_1(k_1 \Delta v_1 - k_2 \Delta v_2) + k_2 \Delta v_2.\end{aligned}$$

Aus dem Umstande, dass die Dichteänderungen associierter Flüs-

sigkeiten denen der nichtassociierten im allgemeinen völlig analog sind[1]), darf man schliessen, dass die Dichteänderungen der einzelnen Molekelarten nahe gleich sind. Dasselbe darf man, wegen der Erhaltung des Asymmetriecharakters bei der Bildung von Doppelmolekeln, auch von den Grössen k_1 und k_2 annehmen, so dass die Grösse $k_1 \Delta v_1 - k_2 \Delta v_2$ mit Annäherung gleich Null gesetzt werden darf. Wenn $k_1 = k_2$ wird, geht aber die Grösse $k_1 v_1 - h_2 v_2$ in $k_1(v_1 - v_2)$ über. Weil $\Delta v_1 = \Delta v_2$, wird $v_1 - v_2$ auch eine Konstante, und die Näherungsformel erhält somit die Gestalt:

$$\Delta[\alpha] = \Delta m_1 K + \Delta v K_1,$$

indem $\Delta v_2 = \Delta v$ ist. Es darf aber nicht vergessen werden, dass diese Formel nur eine beschränkte Gültigkeit haben kann. Wie das Folgende zeigt, ist aber die Beschränkung keine allzu grosse, so dass die Annäherung sicher als gut angesehen werden darf.

A. Reine Stoffe.

Bei reinen, aktiven Stoffen handelt es sich darum, die Relation zwischen Molekulargewicht und Temperatur festzustellen. Nach Ramsay[2]) scheint diese Abhängigkeit durch eine lineare Gleichung ausgedrückt zu werden, und es ist möglich, dass dies auch mit der vollständigen Drehungsgleichung gehen würde. Mit der Näherungsgleichung bekommt man aber sehr schlechte Resultate, und ich habe mich deshalb bemüht, eine empirische Relation aufzufinden, welche einen Anschluss an die Drehungsmessungen ermöglichen konnte. Die Formel:

$$\Delta m_1 = k \frac{\Delta T}{T T_1},$$

wo T und T_1 die absoluten Temperaturen sind, oder:

$$\Delta[\alpha] = Kk \frac{\Delta T}{T T_1} + K_1 \Delta v$$

hat, soweit sie geprüft worden ist (innerhalb eines Temperaturintervalles von 150° und mehr) ausgezeichnete Dienste geleistet.

Weil die Dichten reiner Flüssigkeiten im allgemeinen durch die Formel: $dT/4 = a - bT$ ausgedrückt werden können, lässt sich die Drehungsformel in:

$$\Delta[\alpha] = Kk \frac{\Delta T}{T T_1} + K\left(\frac{1}{a - bT_1} - \frac{1}{a - bT}\right)$$

[1]) Das Wasser macht hier eine Ausnahme.
[2]) Diese Zeitschr. 15, 112 (1894).

umformen, wo die Konstanten a und b aus den Dichtebestimmungen berechenbar sind.

Diese Formel habe ich an einer Anzahl verschiedener Flüssigkeiten geprüft und überall ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Drehungen erhalten. Es folgt hier eine Auswahl dieser Daten[1]), wobei besonders zu bemerken ist, dass zwei dieser Stoffe, das Menthol und das Diäthyldibenzoyltartrat, innerhalb des zur Beobachtung gelangten Intervalles Drehungsmaxima besitzen, wobei die Formel auf eine besonders harte Probe gestellt wird.

Diäthyltartrat[2]).

$$\varDelta[\alpha] = 149{\cdot}10^3 \frac{\varDelta T}{TT_1} - 87\,\varDelta v.$$

t	$[\alpha]$ beob.	$[\alpha]$ ber.	Diff.
11·3	+ 6·66	+ 6·67	— 0·01
16	7·21	7·24	— 0·03
20·1	7·67	7·71	— 0·04
25·1	8·25	8·25	0·00
29·9	8·70	8·74	— 0·04
33·7	9·10	9·11	— 0·01
37·6	9·56	9·48	+ 0·08
46·1	10·24	10·23	+ 0·01
55·1	10·94	10·93	+ 0·01
67·2	11·75	11·76	— 0·01
77·1	12·30	12·32	— 0·02
84·4	12·73	12·70	+ 0·03
89·4	12·97	12·95	+ 0·02

Dipropyltartrat[3]).

$$\varDelta[\alpha] = 141{\cdot}10^3 \frac{\varDelta T}{TT_1} - 90\,\varDelta v.$$

t	$[\alpha]$ beob.	$[\alpha]$ ber.	Diff.
17	+ 12·39	+ 12·40	— 0·01
27·7	13·40	13·41	— 0·01
45·6	14·84	14·81	+ 0·03
62·3	15·82	15·84	— 0·02
98·5	17·28	17·25	+ 0·03

Diäthyldibenzoyltartrat[4]).

$$\varDelta[\alpha] = 377{\cdot}10^3 \frac{\varDelta T}{TT_1} - 517\,\varDelta v.$$

t	$[\alpha]$ beob.	$[\alpha]$ ber.	Diff.
1·3	— 56·36	— 56·42	— 0·06
18·0	59·36	59·24	+ 0·12

[1]) Die übrigen werden in einer spätern Abhandlung mitgeteilt werden.

[2]) Patterson, Journ. Chem. Soc. **79**, 198.

[3]) Patterson, Journ. Chem. Soc. **85**, 765.

[4]) Frankland, Wharton, Journ. Chem. Soc. **69**, 1583.

t	$[\alpha]$ beob.	$[\alpha]$ ber.	Diff.
38·0	61·70	61·37	+ 0·33
44·0	62·05	61·75	+ 0·30
53·5	62·28	62·16	+ 0·12
60·0	62·28	62·34	− 0·06
77·5	62·15	62·15	0·00
100·0	60·77	61·00	− 0·23
109·5	59·89	60·20	− 0·31
136·5	56·72	57·03	− 0·31
182·5	51·66	48·54	+ 3·12

Menthol[1]).

$$\Delta[\alpha] = 6265 \frac{\Delta T}{TT_1} - 54\Delta v.$$

35·2	− 49·73	− 49·77	− 0·04
39·5	49·82	49·83	− 0·01
43·0	49·88	49·83	+ 0·05
48·2	49·89	49·88	+ 0·01
53·5	49·94	49·91	+ 0·03
58·3	49·96	49·92	+ 0·04
63·2	49·95	49·93	+ 0·02
70·2	49·90	49·91	− 0·01
78·0	49·82	49·88	− 0·06
100·0	49·51	49·63	− 0·12

Die vollständige Drehungsformel ist nach obigem:

$$[\alpha]_D = [\alpha]_D{}^0 + Kk \frac{\Delta T}{TT_1} + K_1 \Delta v,$$

oder:

$$[\alpha] = K_0 + Kk \frac{1}{T} + K_1 v$$

$$= K_0 + Kk \frac{1}{T} + \frac{K_1}{a - bT}.$$

Sie ist für die beiden weinsauern Ester:

Diäthyltartrat:

$$[\alpha]_D = + 5{\cdot}19 + 149.10^2 \cdot \frac{T-273}{273 . T} + \frac{87}{1{\cdot}2254} - \frac{87}{1{\cdot}2254 - 0{\cdot}001013(T-273)}.$$

Dipropyltartrat:

$$[\alpha]_D = + 10{\cdot}49 + 141{\cdot}10^2 \cdot \frac{T-273}{273 . T} + \frac{90}{1{\cdot}1566} - \frac{90}{1{\cdot}1566 - 0{\cdot}0009605(T-273)}.$$

Aus obiger Drehungsformel ergibt sich durch Differentiation:

$$\frac{\partial[\alpha]}{\partial T} = -\frac{Kk}{T^2} + \frac{bK_1}{(a - bT)^2}.$$

[1]) Patterson, Taylor, Journ. Chem. Soc. 87, 33.

Wird letzterer Ausdruck gleich Null gesetzt, so findet sich die Maximumtemperatur:

$$T_{\mathrm{max.}} = \frac{a\sqrt{Kk}}{b\sqrt{Kk} + \sqrt{bK_1}}.$$

In dieser Weise wurden berechnet (in Celsiusgraden) für:

	$T_{\mathrm{max.}}$
Diäthyltartrat	158
Dipropyltartrat	140

während aus den Beobachtungen Waldens[1]) ca. 150, resp. ca. 130 graphisch interpoliert wurde. Die von mir früher[2]) aus den in erster Annäherung benutzten parabolischen Interpolationsformeln abgeleitete Konstanz der Maximumtemperaturen muss somit, sowohl nach den Beobachtungen Waldens, als auch nach den Resultaten der obigen, theoretischen Formel, als nicht zutreffend bezeichnet werden.

B. Lösungen.

Ich werde mich hier in der Hauptsache auf die am besten untersuchte Gruppe von Lösungen, diejenige des Diäthyltartrates[3]) beschränken müssen, weil nur in diesem Falle die notwendigen Daten in ausreichendem Masse vorhanden sind.

Es sind zuerst die Lösungen in Wasser und Chloroform zu besprechen. Beim Lösen in Wasser nimmt die spezifische Drehung des Diäthyltartrates stark zu, während das spezifische Lösungsvolumen stark abnimmt. Beim Lösen in Chloroform nimmt die spezifische Drehung stark ab, das spezifische Lösungsvolumen schwach zu.

Nimmt man versuchsweise an, dass in diesen Lösungen keine Verbindungen zwischen Ester und Lösungsmittel gebildet werden, so muss der Wert von K_1, welcher oben für den reinen Ester gefunden wurde, auch hier seine Gültigkeit behalten. Man hat somit:

$$\Delta[\alpha] = K\Delta m_1 - 87\,\Delta v,$$

oder:

$$K\Delta m_1 = \Delta[\alpha] + 87\,\Delta v.$$

Nun ist das Molekulargewicht des Esters in wässeriger Lösung von Patterson[4]) kryoskopisch zu im Mittel 199·3 (theoretisch 206) ermittelt worden, während Walden[5]) ebullioskopisch das Molekular-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 366.
[2]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902), **45**, 331.
[3]) Patterson, Journ. Chem. Soc. **79**, 167. 477; **81**, 1097. 1134; **85**, 1143. 1153; **87**, 313.
[4]) Patterson, Journ. Chem. Soc. **79**, 182.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 386.

gewicht in Chloroformlösung zu 235 gefunden hat. Der Wert 199·3 wird wohl sagen, dass das Diäthyltartrat in wässeriger Lösung monomolekular ist. Die beiden Lösungen lassen sich somit bei 6 21° vergleichen, indem die Molekulargewichte in verdünnten Lösungen gleich 206, resp. 235 gesetzt werden. Aus den Beobachtungen Pattersons[1]) lassen sich die spezifischen Drehungen und Lösungsvolumina für diese Temperatur berechnen, resp. extrapolieren, wie sie in der folgenden Tabelle vereinigt sind.

	$[\alpha]_D^{61\cdot2}$	$\Delta[\alpha]$	$v^{61\cdot2}$	Δv
Diäthyltartrat, rein	11·35		0·8593	
		+ 13·03		— 0·0333
Diäthyltartrat, in Wasser $p = 5$	24·38		0·8260	
		— 6·65		+ 0·0057
Diäthyltartrat, in Chloroform $p = 2$	4·7		0·8650	

Aus diesen Daten ergibt sich:

	$K\Delta m_1$
Diäthyltartrat in Wasser	+ 10·12
Diäthyltartrat in Chloroform	— 6·15

Es ist hieraus zu schliessen, dass das Molekulargewicht des reinen Diäthyltartrats bei 61·2° zwischen 206 und 235 liegt. Die genaue Zahl lässt sich folgendermassen berechnen. Es sei M_0 das theoretische, M das tatsächlich vorhandene Molekulargewicht. Dann ist:

$$M = M_0(m_1 + 2(1 - m_1)) \quad \text{oder:} \quad m_1 = 2 - \frac{M}{M_0}.$$

Sind die Differenzen von m_1 gegen die verdünnteste wässerige Lösung Δm_1, gegen die verdünnteste Chloroformlösung $\Delta' m_1$, so ist:

$$m_1 \text{(rein)} = m_1 \text{(Wasser)} + \Delta m_1$$
$$= m_1 \text{(Chloroform)} + \Delta' m_1,$$

oder:

$$m_1 \text{(rein)} = 2 - \frac{206}{206} + \frac{10\cdot12}{K} = 2 - \frac{235}{206} - \frac{6\cdot15}{K}.$$

Hieraus wird K gleich 115·6 berechnet, und daraus weiter m_1 (rein) = 0·912 oder $M^{61\cdot2} = 224$.

Gehen wir jetzt zur methylalkoholischen Lösung über, so sind die aus Pattersons[2]) Beobachtungen extrapolierten Werte bei 66°:

	$[\alpha]^{66}$	$\Delta[\alpha]$	v^{66}	Δv
Diäthyltartrat (rein)	11·66		0·8630	
		+ 2·99		— 0·0490
Diäthyltartrat in Methylalkohol $p = 5$	14·65		0·8140	

Aus diesen Daten wird $K\Delta m_1$ gleich — 1·29 berechnet. Mit Benutzung der oben gefundenen Werte für K (115·6) findet man Δm_1 =

[1]) Journ. Chem. Soc. **85, 1143; 87, 313.**
[2]) Journ. Chem. Soc. **79, 167.**

— 0·011, also m_1 (Methylalkohol) = 0·901 oder $M = 226$, während Patterson[1]) ebullioskopisch im Mittel 227·2 gefunden hat. Wegen der Gleichheit der M-Werte 226 und 224 darf das Molekulargewicht hier keine Bedeutung für die Drehung besitzen, und die Grösse $\Delta[\alpha]:\Delta v$ hat denn auch für die methylalkoholischen Lösungen die annähernd konstanten Werte: 76, 88, 80, 77, 75, deren Mittelwert 79 genügend mit dem früher für K_1 gefundenem Wert 87 übereinstimmt.

Bei den Lösungen in Äthyl-[2]), Propyl-[2]) und Isobutylalkohol[3]) deuten die Beobachtungen darauf hin, dass Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel gebildet werden, und infolgedessen stimmen die nach obiger Methode berechneten Molekulargewichte nicht mit den experimentell bestimmten überein. Indessen sind die vorhandenen Messungen nicht genügend genau, um eine direkte Berechnung der Konstanten zulässig zu machen.

In den oben besprochenen drei Lösungen ist es aber jetzt möglich, das Molekulargewicht des Esters bei jeder beliebigen Konzentration und, wie jetzt gezeigt werden wird, bei jeder Temperatur zu berechnen.

Aus den Beobachtungen für das reine Diäthyltartrat ergab sich die Konstante Kk zu $149 \cdot 10^2$; aus den Lösungen in Wasser, Methylalkohol und Chloroform wurde K zu 116 gefunden. Es lässt sich somit k, der Temperaturkoeffizient des Associationsgrades, berechnen. Er ist hier gleich 129; also:

$$\Delta m_1 = 129 \frac{\Delta T}{TT_1}.$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich nun das Molekulargewicht des Diäthyltartrats bei allen beliebigen Temperaturen berechnen. Es beträgt z. B. bei

t	M	Associationsgrad
20	235	1·142
61·2	224	1·088
120	214	1·038
180	206 (norm.)	1·000

Bei dieser sehr kleinen Variation ist es kein Wunder, dass dieser Stoff nach Ramsays Methode[4]) normal gefunden worden ist. —

Wenn die hier dargestellte Auffassung richtig ist, so muss in den verdünnten wässerigen Lösungen, wo das Molekulargewicht normal gefunden worden ist, der Einfluss des Molekulargewichts fortfallen, und

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 182.
[2]) Journ. Chem. Soc. **79**, 167.
[3]) Winther, Diese Zeitschr. **45**, 341 (1903).
[4]) Le Bel, Compt. rend. **118**, 917.

die Änderung der Drehung mit der Temperatur nach der einfachen Formel $\Delta[\alpha] = k\Delta v$ erfolgen. Tatsächlich wird die Zunahme der spezifischen Drehung bei Erwärmung immer kleiner, je kleiner die Konzentration wird, um bei einer bestimmten Konzentration in eine Abnahme überzugehen, wie es auch die Theorie verlangt. Zudem muss verlangt werden, dass die Konstante k auch hier den aus den Variationen des reinen Esters gefundenen Wert (K_1) besitzt. Die betreffende Berechnung der fünfprozentigen wässerigen Lösung[1]) zeigt folgendes:

t	$[\alpha]_D$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	k	
11·7	+ 26·58		0·7600			
		0·23		0·0276	(9)	
28·7	26·35		0·7876			
		0·79		0·0122	65	
43·6	25·56		0·7998			
		1·41		0·0184	77	72
65	24·15		0·8182			
		2·06		0·0276	75	
98·3	22·09		0·8458			

Die entsprechende Berechnung der zehnprozentigen Lösung ergibt folgendes:

t	$[\alpha]_D$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	k	
10·3	+ 26·28		0·7698			
		0·54		0·0097	56	
25·8	25·74		0·7795			
		0·80		0·0180	44	
41·4	24·94		0·7975			62
		1·83		0·0245	75	
68·9	23·11		0·8220			
		1·77		0·0250	71	
98	21·34		0·8470			

In Anbetracht der sowohl den spezifischen Drehungen, als den berechneten Lösungsvolumina in so verdünnten Lösungen anhaftenden Unsicherheit, ist sowohl die Konstanz der k-Werte, als auch ihre Übereinstimmung mit dem K_1-Wert (87) als sehr befriedigend anzusehen.

Weiter stimmt diese Auffassung mit dem Verhalten der weinsauren Salze vorzüglich überein. Bekanntlich ändern sich die spezifischen Drehungen dieser Salze nur sehr wenig mit der Konzentration und der Temperatur. Schon daraus darf man schliessen, dass ihre wässerigen Lösungen fast nur Einzelmolekeln enthalten, wie es ja auch für die verdünnten Lösungen bekannt ist, wo die Molekeln zudem teilweise in Ionen gespalten sind. Wie allgemein bekannt, nähern sich die molekularen Drehungen der verschiedenen Tartrate mit steigender Verdünnung einander mehr und mehr, und die für unendliche Verdünnung extrapolierte Drehung wird gewöhnlich als diejenige des Tartrations bezeichnet. Diese molekularen Drehungen liegen bei den gewöhnlichen Tartraten zwischen 58·1 und 64·6, während Diäthyltartrat den Wert

[1]) Patterson, Journ. Chem. Soc. 85, 1143.

54·4 und Dipropyltartrat den Wert 62·0 ergibt; nimmt man (siehe Seite 272) an, dass das Diäthyltartrat bei 180° monomolekular wird, so berechnet sich hieraus für 20° die molekulare Drehung 52·9 für die Einzelmolekeln — gewiss eine sehr gute Übereinstimmung. Wie es für mehrere verschiedene, homologe Reihen nachgewiesen worden ist (Tchugajeff), sind die molekularen Drehungen der höhern Glieder fast konstant, eine Regelmässigkeit, die wahrscheinlich noch deutlicher hervortreten würde, wenn die Molekulargewichte der betreffenden Stoffe bekannt wären, und ihr Einfluss eliminiert werden könnte. Dies als richtig vorausgesetzt, stellt die molekulare Drehung von ca. 60 diejenige der asymmetrischen Weinsäuregruppe bei 20° dar, welche also für das Weinsäureion, die Tartrate, die Weinsäure und ihre Ester, alle in monomolekularem Zustande, sehr nahe den gleichen Wert haben soll. Hiernach lässt sich die elektrolytische Dissociation gar nicht durch Drehungsmessungen bestimmen, wodurch der Misserfolg der Arbeit von Rimbach[1]) verständlich wird. Was hier gemessen worden ist, setzt sich aus den Drehungen des monomolekularen (und teilweise dissociierten) und des dimolekularen Rubidiumtartrats zusammmen. Es ist somit eine Associations- anstatt eine Dissociationsmessung, und die Resultate können somit gar keine Koinzidens mit dem aus andern Messungen abgeleiteten Dissociationsgrade aufzeigen. —

Gehen wir jetzt zu den Lösungen des Diäthyltartrats in aromatischen Kohlenwasserstoffen über, so tritt in den beiden Fällen, wo Molekulargewichtsbestimmungen vorliegen, bei den Lösungen in Benzol und *p*-Xylol, eine neue Schwierigkeit hervor, nämlich das Auftreten von höhern Molekeln. In der benzolischen Lösung geben gut übereinstimmende, kryoskopische Messungen von Walden[2]) und Patterson[3]) Werte, welche mit der Konzentration regelmässig bis zu 338 (norm. 206) steigen, und in *p*-Xylol hat Patterson[3]) zudem ein Molekulargewicht von 539 gemessen. Die oben entwickelte einfache Formel lässt sich somit nicht ohne weiteres anwenden, sondern muss durch eine andere ersetzt werden, welche den Einfluss der höhern Molekeln berücksichtigt. Als solche habe ich der Einfachheit wegen dreifache Molekeln angenommen. Die Formel wird jetzt lauten:

$$\Delta[\alpha] = k_1 \Delta m_1 + k_2 \Delta m_2 + k_3 \Delta m_3 + k_4 \Delta v.$$

Mit Hilfe der Gleichung:

$$m_1 + m_2 + m_3 = 1$$

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 671 (1895).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 386 (1905).

[3]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1132.

lässt sich die eine der drei Variabeln eliminieren, so dass die Drehungsgleichung die Form:

$$\Delta[\alpha] = (k_1 - k_2)\Delta m_1 + (k_3 - k_2)\Delta m_3 + k_4 \Delta v$$

erhält. Zur Berechnung der Grössen m_1, m_2 und m_3 hat man von vornherein nur die beiden Gleichungen:

$$m_1 + m_2 + m_3 = 1$$

und:

$$m_1 + 2m_2 + 3m_3 = \frac{M}{M_0},$$

wo M das gemessene, M_0 das theoretische Molekulargewicht darstellt. Zwei weitere Gleichungen erhält man durch Hinzuziehen des Massenwirkungsgesetzes, wie es ja schon früher in ähnlichen Fällen[1]) mit Erfolg versucht worden ist. Man erhält dann:

$$(m_1)^2 = K_1(m_2)$$

und:

$$(m_1)^3 = K_2(m_3),$$

wo die eingeklammerten Grössen die Konzentrationen der betreffenden Molekelarten darstellen. Es liegen dann vier Gleichungen mit fünf Unbekannten, m_1, m_2, m_3, K_1 und K_2 vor. Nimmt man eine andere Reihe zusammengehöriger Werte, so liefern die neu hinzukommenden vier Gleichungen nur drei neue Unbekannte, m_1', m_2' und m_3'. Man hat somit jetzt acht Gleichungen mit acht Unbekannten. Ich habe versucht, diese Rechnungen für die beiden oben genannten Lösungen unter Zugrundelegung gewöhnlicher Konzentrationseinheiten durchzuführen, bin aber alsbald auf Unmöglichkeiten ($m_1 > 1$) gestossen. Sobald man aber mit molekularen Konzentrationen rechnet, geht die Sache sehr glatt. Die für die Berechnung benutzten, teilweise interpolierten Werte[2]) waren die folgenden (n bedeutet die auf ein Mol Ester kommende Anzahl von Benzol- oder p-Xylolmolekeln).

p	n	M
Lösung in Benzol.		
10	23·8	365
5	50·2	312
2·5	102·2	260
1	262	225
Lösung in p-Xylol.		
15	11·0	550
10	17·3	460
5	36·9	338
2	95·2	255

[1]) Z. B. Dawson, Journ. Chem. Soc. **81**, 521.
[2]) Patterson, Journ. Chem. Soc. **81**, 1132.

Die hieraus berechneten Grössen m_1, m_2 und m_3, sowie die Konstanten K_1 und K_2 sind:

Lösung in Benzol.

p	m_1	m_2	m_3	k_1	k_2
10	0·520	0·188	0·292	0·0604	0·0008
5	0·670	0·145	0·185	0·0617	0·0006
2·5	0·816	0·106	0·074	0·0615	0·0007
1	0·925	0·058	0·017	0·0564	0·0007

Lösung in p-Xylol.

p	m_1	m_2	m_3	k_1	k_2
15	0·161	0·009	0·830	0·262	0·00004
10	0·367	0·033	0·600	0·236	0·0003
5	0·654	0·051	0·295	0·227	0·0007
2	0·865	0·032	0·103	0·246	0·0007

Man sieht, dass die Grössen K_1 und K_2 für die benzolische Lösung eine sehr gute Konstanz aufweisen. In der Lösung in p-Xylol ist dies auch für K_1 der Fall, während K_2 bei etwas grössern Konzentrationen schnell abnimmt[1]). Es hat dies seinen Grund darin, dass die m_3-Werte hier sehr gross sind und mit der Gesamtkonzentration schnell ansteigen, so dass die Konzentrationen der dreifachen Molekeln bald eine solche Grösse erreichen, dass das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form nicht mehr gültig ist. Die Anteile an Einzeln- und Doppelmolekeln nehmen aber stark ab, wenn die Gesamtkonzentration steigt, so dass die Konzentrationen dieser Molekeln stets nur klein bleiben. In der benzolischen Lösung ist das Verhältnis stark verschoben. Die Einzeln- und Doppelmolekeln sind hier überwiegend, während die dreifachen Molekeln innerhalb des benutzten Intervalls keine grossen Konzentrationen erlangen.

Mit Hilfe dieser Werte lässt sich jetzt die aufgestellte Formel prüfen, indem man die früher gefundenen Werte für $k_1 - k_2$ (damals K genannt) und k_4 (damals K_1 genannt) einsetzt und nachsieht, ob $k_3 - k_2$ eine konstante Grösse wird. Es zeigt sich, dass dies nicht der Fall ist, was nach der Theorie bedeutet, dass in diesen Lösungen Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel vorhanden sind.

Diese Auffassung wird sehr stark durch das Verhalten des Dipropyltartrats gestützt. Beim Lösen in Benzol erfährt das spezifische Volumen dieses Esters nach Purdies[2]) Bestimmungen eine geringe

---

[1]) Die m-Werte für die grössern Konzentrationen sind nicht direkt aus den acht Gleichungen, sondern aus den für die verdünntern Lösungen gefundenen m-Werte mit Hilfe der hier berechneten Konstanten berechnet worden.

[2]) Journ. Chem. Soc. **79**, 971.

Zunahme, während es nach meinen Messungen[1]) fast konstant bleibt. Als gleichzeitig die Molekulargewichtsbestimmungen von Purdie eine ziemlich starke und mit der Konzentration ansteigende Association anzeigen, so sollte nach alledem die spezifische Drehung des Dipropyltartrats beim Lösen in Benzol sich im grossen ganzen wie diejenige des Diäthyltartrats verhalten, d. h. anfänglich abnehmen, um dann wieder zu steigen. Statt dessen steigt sie gleich von Anfang an ziemlich stark und nähert sich bei weiterer Verdünnung einem maximalen Wert von ca. 21. Es kann dies nur auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Entweder hat das reine Dipropyltartrat ein sehr hohes Molekulargewicht und zerfällt dann beim Lösen in Benzol in einfache Molekeln; oder es wird eine hochdrehende Verbindung zwischen Dipropyltartrat und Benzol gebildet. Die erste Erklärung hat alles gegen sich. Nach Ramsays Messungen[2]) wird die Association beim Aufsteigen in homologen Reihen im allgemeinen zunehmend kleiner. In ganz derselben Richtung deutet das ganze Verhalten des Dipropyltartrats und speziell die Tatsache, dass das Drehungsmaximum noch niedriger liegt als beim Diäthyltartrat, während die Volumenkonstanten k_1 fast identisch sind (87 und 90). Es muss somit die zweite Möglichkeit angenommen werden.

Das Vorhandensein einer Verbindung in der benzolischen Lösung von Diäthyltartrat kommt noch schärfer zum Vorschein, wenn man aus den vorliegenden Daten die Konstanten der aufgestellten Formel berechnet. Indessen sind die für die Berechnungen zu benutzenden Daten schon mit so grossen Fehlern behaftet, dass die Konstanten der Formeln sehr unsicher werden; zudem verlieren die experimentell gefundenen Molekulargewichte ihre Werte, wenn in den Lösungen Verbindungen vorhanden sind, so dass es keinen Zweck hat, die Formeln mitzuteilen. —

Ein ähnlich durchgearbeitetes Beispiel wie dasjenige der Diäthyltartratlösungen ist leider nicht vorhanden. Es finden sich aber mehrere Fälle, wo der Anschluss an die Theorie sich qualitativ, dem Sinne nach, prüfen lässt. Solche anzuführen, würde jedoch einen sehr grossen Platz beanspruchen, ohne entsprechenden Gewinn mit sich zu bringen, weshalb ich auf die Aufzählung dieser Beispiele bis auf weiteres verzichte.

Zum Schluss nur ein paar Worte über die allgemeinen Gesichtspunkte, welche sich aus der hier dargestellten Theorie ergeben.

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 358 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 468 (1893).

Sie gibt erstens die nötige Grundlage für die Auffassung der anomalen Dispersion. Wenn diese in Lösungen auftritt, hat man sich bisher, nach dem Vorgange Biots, mit der Annahme von zwei Molekelarten mit entgegengesetzten Drehungsrichtungen und verschiedener Dispersion begnügt, ohne dass es jedoch immer gelungen ist, diese beiden Molekelarten nachzuweisen. In Lösungen von Elektrolyten hat man in der Regel die Ionen als die eine, den ungespaltenen Elektrolyt als die andere Molekelart aufgefasst, was jedoch in konkreten Fällen auf grosse Schwierigkeiten stösst[1]). Nach der hier dargestellten Auffassung haben diese beiden Molekelarten sehr nahe dieselben Drehungen, und die Drehungsvariation setzt erst mit der beginnenden Association der ungespaltenen Molekeln ein[2]). Dieselbe Erklärung gilt auch für reine, aktive Stoffe. Es ist hier an einem Beispiel (Diäthyltartrat) gezeigt worden, wie gering der Temperaturkoeffizient der Association sein kann, um doch selbst grosse Drehungsänderungen zu erklären, und diese Auffassung hat deshalb an sich nichts unwahrscheinliches.

Man kommt somit zu der Definition, dass anomal dispergierende Stoffe solche sind, deren Einzel- und Doppelmolekeln entgegengesetzte Drehungsrichtungen und verschiedene Dispersion besitzen. Die Dispersionsunterschiede müssen aber eine gewisse Grösse übersteigen, um anomale Dispersion hervorrufen zu können, so dass der Satz sich nicht umkehren lässt. Dass im allgemeinen auch grosse Drehungsänderungen (mit Temperatur und Konzentration) mit diesem Zustande verknüpft werden müssen, wie ich es früher gezeigt habe[3]), liegt auf der Hand.

Es ist noch denkbar, dass die verschiedenen Molekelarten zwar entgegengesetzte Drehungsrichtungen, aber gleiche Dispersion besitzen. Man wird in solchen Fällen zwar die grossen Variationen, nicht aber die anomale Dispersion haben (siehe auch oben). Vielmehr muss die Drehung unter bestimmten Umständen auf einmal Null für alle Farben sein können. Solche Fälle sind jedoch nicht bekannt.

In eine zweite Gruppe kommen die Stoffe, deren Einzel- und Doppelmolekeln dieselben Drehungsrichtungen, aber verschiedene Dispersion besitzen. Die Dispersion muss hier überall normal sein, sich

---

[1]) Siehe z. B. Nasini und Gennari, Diese Zeitschr. **19**, 123 (1896).

[2]) Es erinnert dies lebhaft an die Auffassung Holland Cromptons (Journ. Chem. Soc. **71**, 924. 946), der die Konstanz der Molekulardrehung in homologen Reihen und die Gleichheit der Drehung aktiver Salze bei unendlicher Verdünnung auf eine und dieselbe Ursache, nämlich Monomolekularität, zurückführen will.

[3]) Diese Zeitschr. **41**, 195, 205 (1902).

aber mit Temperatur und Konzentration ein wenig ändern. Die Drehungsänderungen müssen jedoch im allgemeinen weit geringer sein, als bei den der ersten Gruppe angehörigen Stoffen.

Wenn auch die Dispersion der beiden Molekelarten gleich wird, kommt hierzu eine neue Vereinfachung, indem die Dispersion überall konstant wird.

Endlich haben wir in der dritten Gruppe die Stoffe, deren verschiedene Molekelarten alle dieselbe spezifische Drehung besitzen. Die Variation der Drehung hängt, wie gezeigt worden ist, hier nur von denjenigen des spezifischen Volumens ab und sind, wenn keine Verbindungen mit den Lösungsmitteln gebildet werden, von sehr geringen Grössenordnungen.

Wenn einer der Stoffe der beiden letzten Gruppen mit dem Lösungsmittel eine Verbindung eingeht, so wird natürlich auch hier, und namentlich dann, wenn der aktive Stoff und die Verbindung verschiedene Drehungsrichtungen besitzen, grosse Variationen vorkommen können. Ob im letztgenannten Falle auch anomale Dispersion auftreten kann, ist vorläufig unentschieden. Es wäre dazu notwendig, dass die Dispersion des aktiven Stoffs und der Verbindung verschieden wäre; ist dies denkbar, so muss die oben gegebene Definition der anomalen Dispersion entsprechend erweitert werden.

Die in dieser Abhandlung (Seite 262) behandelte Untersuchung Gennaris[1]) über Mischungen von Nikotin und Eisessig mit Wasser scheint, oberflächlich betrachtet, ein Beispiel für die oben besprochene Möglichkeit zu liefern. In dem bekannten Landoltschen Handbuche wird dieser Fall unter „anomale Dispersion" behandelt[2]), und Gennari scheint dasselbe anzunehmen. Aus den mitgeteilten Beobachtungen ist es aber nicht ersichtlich. Die Dispersionskurven ändern sich stetig mit der Drehung, ohne dass Maxima oder Minima auftreten, so dass die Dispersion durch das ganze Intervall als normal aufzufassen ist.

Nach der Theorie wird es notwendig sein, die optisch aktiven Stoffe in zwei Gruppen einzuteilen, je nachdem die Änderung der spezifischen Drehung und diejenige des spezifischen Volumens gleiche oder entgegengesetzte Vorzeichen haben. Die hierdurch definierten Gruppen entsprechen einigermassen den optisch positiven und optisch negativen Kristallen. Ich möchte vorläufig die sodann bestimmten Stoffe als rotodilatierend, resp. rotokontrahierend bezeichnen, je nachdem die Vergrösserung der spezifischen Drehung mit einer Vergrösserung

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 130 (1896).

[2]) Optisches Drehungsvermögen S. 139.

oder einer Verkleinerung des spezifischen Volumens verknüpft ist. Als Verkürzung können *r. d.*, resp. *r. c.* benutzt werden.

Für die Stoffe, deren Drehung vom Molekulargewicht unabhängig ist, lässt sich das diesbezügliche Verhalten sehr leicht entscheiden. So steigt die spezifische Drehung des Nikotins bei Erwärmung; dieser Stoff ist somit *r. d.*

Für alle andern Stoffe müssen dagegen die Anteile des spezifischen Volumens und des Molekulargewichtes an den Drehungsänderungen einzeln bekannt sein. Wenn ein Drehungsmaximum oder Minimum bekannt ist, entweder direkt durch Beobachtung oder mit Hilfe einer nicht zu grossen Extrapolation, ist die Entscheidung auch hier leicht zu bringen. So sind Diäthyl- und Dipropyltartrat, sowie Diäthylbenzoyltartrat und Menthol alle *r. c.* Zur selben Gruppe gehören wahrscheinlich Glycerylamid, -anilid und -*p*-toluidid, sämtliche Seite 264 in dieser Abhandlung aufgeführten Glycerate, sowie Diäthylmonobenzoyltartrat und Menthyltartrat, während Diäthylmono- und Diäthyldiacetyltartrat *r. d.* sind.

In einer folgenden Abhandlung werde ich die Berechnung einer grössern Anzahl von aktiven Stoffen, sowie die Ausdehnung der Theorie auf die Dispersionsverhältnisse mitteilen; endlich werden einige empirisch gefundene Regelmässigkeiten, welche erst durch diese Theorie verständlich werden, zur Diskussion gelangen.

Resultate dieser Arbeit.

1. Es ist eine einfache Relation zwischen den Änderungen der optischen Drehung einerseits und denjenigen des spezifischen Volumens und des Molekulargewichts anderseits aufgefunden worden.

2. Es ist eine Methode gefunden worden, welche zulässt, den Zustand gelöster, aktiver Stoffe in Lösungen beliebiger Konzentrationen festzustellen.

3. Es ist gezeigt worden, wie die Molekulargewichte reiner, aktiver Stoffe sich aus den Eigenschaften ihrer Lösungen mit grosser Annäherung berechnen lassen.

4. Es ist eine theoretisch begründete Übersicht der optisch aktiven Stoffe aufgestellt worden.

Kopenhagen, Chem. Universitätslaboratorium, Januar 1906.

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

IV. Teil: Ebullioskopische Messungen.

Von

P. Walden.

Nachdem wir in den frühern[1]) Mitteilungen die Frage nach der dissociierenden Kraft organischer Solvenzien und dem Grad der elektrolytischen Dissociation des „Normalelektrolyten" $N(C_2H_5)_4J$ eingehend diskutiert haben, wollen wir in dem vierten Teil dieser Untersuchungsserie einem weitern Problem näher treten, nämlich der Frage nach der Molekulargrösse des Normalelektrolyten in verschiedenen organischen Ionisierungsmitteln. Die Ermittlung der Molekulargrösse gibt uns alsdann die Möglichkeit, den Dissociationsgrad auch nach der osmotischen Methode zu berechnen, bzw. einen Vergleich vorzunehmen zwischen den Dissociationsgraden, wie sie einerseits aus der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius, anderseits aus der osmotischen Lösungstheorie von van 't Hoff sich ergeben.

Bekanntlich ist der van 't Hoffsche Koeffizient $i = \frac{\text{Mol.-Gew. ber.}}{\text{Mol.-Gew. beob.}}$

Seinerseits wies Arrhenius nach, dass — von einer Molekel ausgehend, die beim Lösen sich in Ionen spaltet, wobei α den dissociierten Teil und $(1 - \alpha)$ den undissociierten Anteil, sowie n die Ionenzahl bedeutet — derselbe Koeffizient $i = (1 - \alpha) + n . \alpha$ sein muss. Da in unserm Fall ein binärer Elektrolyt $N(C_2H_5)_4J$ vorliegt, und $n = 2$ ist, so erhalten wir:

$$i = 1 + \alpha,$$

oder:

$$\alpha = i - 1.$$

Ferner ist $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$. Falls beide Theorien auch für die organischen Solvenzien und für den „Normalelektrolyten" gelten, muss $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = (i - 1)$ sein.

Um nun die i-Werte zu ermitteln, haben wir die Siedemethode gewählt, — sie wurde der Gefriermethode vorgezogen, da die Gefrier-

[1]) Vgl. diese Zeitschr. **46**, 103—188 (1903); **54**, 129 (1905).

punkte der in Betracht kommenden Medien meist sehr tief liegen oder nicht genau bestimmbar sind. Für die Wahl der Solvenzien waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

a. Die dissociierende Kraft: die Medien sollten gute Ionisierungsmittel sein;

b. das Lösungsvermögen, d. h. das Salz, $N(C_2H_5)_4J$, musste in den Solvenzien erheblich löslich sein, um die Genauigkeit der Temperatursteigerungen und eine grössere Anzahl von Beobachtungen zu sichern;

c. der Siedepunkt sollte nicht allzuweit von der für die Leitfähigkeitsmessungen benutzten Temperatur (25°) abstehen, da andernfalls die Dissociationsgrade nach beiden Methoden nicht auf vergleichbare Zustände der Lösungen sich beziehen; ferner musste noch der Umstand berücksichtigt werden, dass unser Normalelektrolyt, $N(C_2H_5)_4J$, bei höhern Temperaturen einer thermolytischen Spaltung in $N(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J unterliegen konnte, sowie, dass eine chemische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Salz vermieden werden sollte.

Demnach blieben wir bei folgenden Lösungsmitteln stehen:

1. Methylalkohol,
2. Äthylalkohol,
3. Acetonitril,
4. Propionitril,
5. Nitromethan und
6. Methylrhodanid.

Die Versuche wurden mit Hilfe des vorzüglichen Beckmannschen Siedeapparats[1]) durchgeführt. Zuverlässige Siedekonstanten K lagen nur für die beiden Alkohole vor; es wurden benutzt:

für Methylalkohol: $K = 8{\cdot}4$ (Jones),

für Äthylalkohol: $K = 11{\cdot}5$ (Beckmann, Jones, Erdmann).

Dagegen erschien es geboten, für die andern vier Solvenzien eine Neubestimmung der Konstanten vorzunehmen, teils weil die in der Literatur vorliegenden Konstanten zu sehr differierten oder zu mangelhaft waren, teils weil die Solvenzien bisher noch nicht zu ebullioskopischen Versuchen verwandt worden waren.

Sämtliche Lösungsmittel und zur Auflösung gebrachte Substanzen waren Kahlbaumsche Präparate. Die Reinigung der Solvenzien geschah auf dem in meinen frühern Mitteilungen angegebenen Wege; zu den ebullioskopischen Versuchen dienten Fraktionen, deren Siedepunkt innerhalb eines Zehntelgrades konstant war.

[1]) E. Beckmann, Diese Zeitschr. **21**, **246** (1896).

Abkürzungen. Die in den nachstehenden Tabellen vorkommenden Abkürzungen bedeuten:

L = Menge des Lösungsmittels in Grammen;

s = Menge der in L gelösten Substanz in Grammen;

p = die auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel berechnete Substanzmenge;

Δ = Siedepunktserhöhung;

$M = \frac{K.s}{\Delta . L} = \frac{K.p}{\Delta}$, d. h. das ebullioskopisch ermittelte Molekulargewicht;

$i = \frac{\text{Molargewicht berechnet}}{\text{Molargewicht ebulliosk. beob.}}$;

$\alpha = (i-1)$, d. h. Dissociationsgrad des gelösten Salzes;

$v = \frac{L . M_{\text{ber.}}}{100 . s . d_t}$, d. h. Anzahl Liter, in denen beim Siedepunkt ein Mol des Salzes gelöst ist. —

Die nachfolgenden Messungen wurden bereits 1903 durchgeführt; im laufenden Jahr (1905) wurden sie einer unabhängigen Wiederholung unterworfen. Beide Versuchsserien führten zu denselben Resultaten. Meinen arbeitsfreudigen Mitarbeitern, den Herren J. Teletoff, E. Brasche und G. Pohrt, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

I. **Methylalkohol** als Lösungsmittel.

Die benutzte Siedekonstante war $K = 8{\cdot}4$. Für das spezifische Gewicht des Methylalkohols beim Siedepunkt diente der Schiffsche Wert $d_{65} = 0{\cdot}748$.

Molekulargrössen

des Tetraäthylammoniumjodids, $N(C_2H_5)_4J$, in Methylalkohol.

	L	s	p	Δ	M	i	α	v
				Versuchsdauer: 24 Minuten.				
I.	8·95	0·3923	4·383	0·185°	199·0	1·292	0·29	7·8
	„	0·5185	5·793	0·239	203·5	1·263	0·26	5·9
	„	0·6563	7·333	0·297	207·4	1·240	0·24	4·7
	„	0·7935	8·867	0·358	208·1	1·236	0·24	3·9
				Versuchsdauer: 18 Minuten.				
II.	10·96	0·5744	5·124	0·213°	202·0	1·273	0·27	6·7
	„	0·6906	6·153	0·254	203·6	1·263	0·26	5·6
	„	0·8076	7·103	0·297	203·7	1·263	0·26	4·8

L	s	p	Δ	M	i	α	v
			Versuchsdauer: 21 Minuten.				
III.	9·33	0·3528	3·781	0·169°	188·0	1·368	0·37	9·1
	„	0·4884	5·235	0·233	197·2	1·305	0·31	6·6
	„	0·6328	6·783	0·281	202·7	1·268	0·27	5·1
	„	0·7695	8·248	0·338	205·0	1·254	0·25	4·2
			Versuchsdauer: 22 Minuten.				
IV.	9·92	0·3184	3·210	0·144°	187·2	1·372	0·37	10·7
	„	0·4484	4·520	0·197	192·7	1·335	0·34	7·6
	„	0·5730	5·776	0·248	196·1	1·311	0·31	6·0
	„	0·7273	7·332	0·312	197·4	1·302	0·30	4·7

Zusammenstellung
der ebullioskopischen und elektrolytischen i-Werte.

	v = 3		v = 6		v = 12	
	i	α	i	α	i	α
Ebullioskopisch (65°)	1·24	0·24	1·29	0·29	1·38	0·38
Elektrolytisch (25°)	1·38	0·38	1·45	0·45	1·52	0·52

Beide Methoden ergaben eine erhebliche Ionenspaltung für $N(C_2H_5)_4J$; die Grösse der Dissociation ist jedoch verschieden, und zwar führt die Leitfähigkeitsmessung zu höhern Dissociationsgraden.

II. **Äthylalkohol** als Lösungsmittel.

Als Siedekonstante des Äthylalkohols wurde der Wert $K = 11·5$ benutzt. Behufs Volumenberechnung diente für das spezifische Gewicht bei 78° nach Schiff $d_{78} = 0·738$.

Molekulargrösse des Salzes $N(C_2H_5)_4J$.

L	s	p	Δ	M	i	α = (i − 1)	v
			Versuchsdauer: 33 Minuten.				
I.	9·00	0·2612	2·902	0·146°	228·6	1·124	0·12	12·0
	„	0·3124	3·47	0·171	233·5	1·101	0·10	10·0
	„	0·3539	3·93	0·192	235·6	1·091	0·09	8·9
			Versuchsdauer: 33 Minuten.				
II.	11·02	0·1690	1·533	0·087°	202·7	1·268	0·27	22·7
	„	0·2351	2·133	0·110	223·0	1·153	0·15	16·3
	„	0·2927	2·656	0·134	227·9	1·128	0·13	13·4
	„	0·3973	3·609	0·180	230·3	1·116	0·12	9·7

Nach beiden Methoden ist das Salz $N(C_2H_5)_4J$ erheblich in Ionen gespalten; die Grösse dieser Ionenspaltung ergibt sich jedoch verschieden, und zwar führt die Leitfähigkeitsmethode zu einem höhern Dissociationsgrade, als die osmotische Methode. —

Zusammenstellung
der nach der ebullioskopischen und elektrolytischen Methode erhaltenen Dissociationsgrade von $N(C_2H_5)_4J$ in Äthylalkohol.

	$v = 30$	
	i	α
Ebullioskopisch (78°)	1·30	0·30
Elektrolytisch (25°)	1·41	0·41

Um nun darzutun, dass die von uns in Methyl- und Äthylalkohol konstatierten Beziehungen zwischen den nach der osmotischen und elektrolytischen Methode ermittelten i-Werten nicht an die Natur unserer „Normalelektrolyten" gebunden sind, sondern für die binären Salze in alkoholischen Lösungen überhaupt gelten, sind die bisherigen Messungsergebnisse verschiedener Autoren nachstehend gruppiert worden.

Gegenüberstellung
der nach der ebullioskopischen (i_s) und elektrolytischen Methode (i_A) ermittelten Dissociationsgrade.

[Nach den Messungen von: Völlmer, Wied. Ann. 52, 350; Salvadori, Gazz. chim. 26, I, 237; Carrara, Gazz. chim. 26, I, 119; Schlamp, Diese Zeitschr. 14, 272 (1894); Andrews und Ende, ib. 17, 136 (1895); Jones, ib. 31, 140 (1899)].

Lösungsmittel →	Methylalkohol			Äthylalkohol			*n*-Propylalkohol (*Schlamp*)			Amylalkohol (*Andr.* u. *Ende*)		
Salz	v	i_s	i_A	v	i_s	i_A	v	i_s	i_A	v	i_s	i_A
$LiCl$	10	1·81(?)	1·59	5	1·35	1·32	36	1·18	1·44	8	1·06	1·15
NaJ	10	1·60	1·69	10	1·33	1·50	6	1·04	1·33	—	—	—
NH_4Br	5	1·49	1·60	10	1·21	—	—	—	—	—	—	—
KJ	10	1·52	1·67	20	1·29	1·49	—	—	—	—	—	—
CH_3COONa	10	1·38	—	10	1 01(V.) 1·14(J.)	1·24	—	—	—	—	—	—
$C_6H_4(OH)COOLi$	—	—	—	—	—	—	8	0·55	1·17	—	—	—
$N(C_2H_5)_4J$				30	1·30	1·41						

Für die Lösungen binärer Salze in den Alkoholen (Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol) lassen sich daher folgende Schlüsse ableiten:

1. Beide Methoden — sowohl die ebullioskopische, als auch die Leitfähigkeitsmethode — ergeben für die binären Salze in alkoholischen Lösungen einen Zerfall in Ionen, d. h. i ist grösser als 1.

2. Durchweg ergibt sich, dass die nach der Leitfähigkeit gemessenen i-Werte grösser sind als die nach der osmotischen Methode gemessenen.

3. Diese Diskrepanz zwischen i_s und i_A tritt um so deutlicher hervor, je grösser die Konzentration ein und desselben Elektrolyten ist,

je komplexer die Ionen sind, und je komplexer das Solvens wird, — bei den höhern Homologen (z. B. Propyl- und Amylalkohol) kann dann $i_s < 1$ werden, während $i_\Lambda > 1$ bleibt.

4. Auf Grund der Forderungen der osmotischen Lösungstheorie und der elektrolytischen Dissociationstheorie muss $i_s = i_\Lambda$ sein. Die experimentell gefundene Unstimmigkeit kann ihre Deutung finden, wenn wir rückwärts von dem Verhalten der Salze in den höhern Alkoholen auf die Abweichungen in den ersten Typen (Methyl- und Äthylalkohol) schliessen. Es ist $i_s = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$; salicylsaures Lithium gibt in Propylalkohol $i_s = 0{\cdot}55$, erscheint daher als erheblich associiert, bzw. existiert in polymeren Molekeln. Es ist nun naheliegend, eine Association der Molekeln auch für alle andern Salze anzunehmen; des weitern folgt für Methyl- und Äthylalkohol, dass in diesen Solvenzien die associierten Salzmolekeln weitgehend in einfache Molekeln zerfallen sind, welche ihrerseits in Ionen dissociieren und die grossen Werte von i_s und i_Λ bedingen. Die Associationsstufen des Elektrolyten — gemessen durch i_s — steigen in der Reihenfolge:

$$CH_3OH < C_2H_5OH < C_3H_7OH < C_5H_{11}OH.$$

Dem steht die umgekehrte Reihenfolge der Associationsgrade für die Solvenzien gegenüber:

$$CH_3OH > C_2H_5OH > C_3H_7OH > C_5H_{11}OH$$

$$\text{Associationsgrad } x = 3{\cdot}43 > 2{\cdot}74 > 2{\cdot}25 > 1{\cdot}97$$

(Ramsay und Shields).

Je grösser also das Associationsvermögen der Molekeln des Solvens, desto kleiner ist der Associationsgrad des gelösten Salzes; infolge der Massenwirkung des associationsfähigen Solvens tritt eine Aufspaltung der associierten Salzmolekeln ein[1].

5. Die Association der Salzmolekeln ist wohl die wesentliche, jedoch nicht die einzige Ursache für das Zurückbleiben der osmotischen i-Werte vor der elektrolytisch ermittelten. Die letztern sind an sich nicht einwandfrei, und zwar aus folgenden Gründen. Für die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten i-Werte haben wir die Beziehung benutzt: $i = (1 + \alpha) = \left(1 + \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)$. Nun ist aber nicht ohne weiteres der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ zu setzen[2]. In der dritten Mitteilung haben

---

[1]) Vergl. auch die Anschauungen von Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chemie 39, 354 (1904).

[2]) Vergl. Jahn, Grundriss der Elektrochemie 135 ff. (1905). — Drucker, Die Anomalie starker Elektrolyte (1905).

wir den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit Λ und der innern Reibung η klarzustellen versucht. Hierbei ergab sich die grosse Abhängigkeit der Λ-Werte von der Viskosität; je grösser die letztere, um so kleiner die Leitfähigkeit. In relativ grosser Konzentration, wie sie ja für die ebullioskopischen Messungen in Frage kommt, ist die Viskosität η_v verschieden von der für unendliche Verdünnungen η_∞, und der Dissociationsgrad wandelt sich um in $\alpha = \frac{\Lambda_v \cdot \eta_v}{\Lambda_\infty \cdot \eta_\infty}$.

6. Die α-Werte in grossen Konzentrationen werden ferner fehlerhaft, wenn ein associierter Elektrolyt vorliegt, der eine stufenweise Dissociation erleidet; je komplexer aber das Ion, um so geringer wird im allgemeinen Λ_v, — die tatsächlich beobachtete Leitfähigkeit entspricht daher unter solchen Umständen garnicht der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der für Λ_∞ angenommenen einfachen Ionen.

7. Schliesslich ist für die Diskrepanz der i_s und i_Λ-Werte noch der Umstand in Rechnung zu setzen, dass für beide Versuchsreihen verschiedene Temperaturen angewandt wurden. Da die ebullioskopischen Daten bei den Siedetemperaturen der Lösungen, die elektrolytischen Werte aber bei 25° ermittelt werden, anderseits aber der Dissociationsgrad mit zunehmender Temperatur gewöhnlich abnimmt[1]), so kann die osmotisch-ebullioskopische Methode im allgemeinen geringere i-Werte ergeben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Identität beider i-Werte praktisch garnicht erwartet werden darf; unter besonders günstigen Versuchsbedingungen, je nach der Konzentration, Temperatur und Natur der Lösungsgenossen, können die Forderungen der Theorie erfüllt werden, indem die nach beiden Methoden gefundenen Dissociationsgrade und i-Werte zusammenfallen, — fürs gewöhnliche wird aber eine Verschiedenheit auftreten, die an sich verständlich ist und keineswegs einen Beweis gegen die osmotische Lösungstheorie und elektrolytische Dissociationstheorie darstellt. Je verdünnter die Lösungen, um so mehr werden die störenden Faktoren zurücktreten, und um so mehr nähern sich die Lösungen dem Zustande, für welchen die moderne Lösungstheorie geschaffen worden ist und eine strenge Gültigkeit beansprucht.

---

[1]) Vergl. Wood, Diese Zeitschr. **18,** 521 (1895). — Schaller, Diese Zeitschrift **25,** 497 (1898). — Noyes und Coolidge, Diese Zeitschr. **46,** 323 (1903); insbesondere Jones-Douglas-West, Amer. chem. Journ. **26,** 428 (1901); **34,** 357 (1905).

III. Acetonitril, CH_3CN.

Die Reinigung des Acetonitrils und die physikalischen Eigenschaften desselben sind in den frühern Mitteilungen eingehend beschrieben worden.

Zwecks Ermittlung der Siedekonstante K des Acetonitrils konnten zwei Wege eingeschlagen werden: theoretisch mit Hilfe der van 't Hoffschen Gleichung — unter Verwendung der latenten Verdampfungswärme W und der absoluten Siedetemperatur T — und zwar: $K = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$; da nun $T = 81{\cdot}3 + 273 = 354{\cdot}3^0$, — und die Verdampfungswärme von Luginin ($W = 170{\cdot}7$) und von Kahlenberg ($W = 173{\cdot}6$) ermittelt worden ist, so erhalten wir folgende Werte:

$$K = \frac{0{\cdot}02.(354{\cdot}3)^2}{170{\cdot}7} = \underline{14{\cdot}71}, \text{ bzw. } K = \frac{0{\cdot}02.354{\cdot}3^2}{173{\cdot}6} = \underline{14{\cdot}46};$$

$$\text{im Mittel } \underline{K_1 = 14{\cdot}6}.$$

Zu einem andern Wert für K gelangen wir beim Kombinieren der van 't Hoffschen Gleichung mit der Regel von Desprez-Trouton:

$$K = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W} = 0{\cdot}00096.T.M, \quad \text{da } \frac{M.W}{T} = 20{\cdot}6.$$

Für Acetonitril ist das Molgewicht $M = 41$, demnach resultiert für die Konstante der Wert: $\underline{K_2 = 13{\cdot}9}$.

Empirisch ist die Konstante von Kahlenberg[1]) erstmalig bestimmt worden; für Kohlenwasserstoffe in Acetonitril ergab sich:

$$\underline{K_3 = 13{\cdot}0}.$$

Alsdann gelangten Bruni und Sala[2]) — unter Verwendung teilweise derselben Kohlenwasserstoffe wie Kahlenberg — zu einem ganz andern Wert, nämlich:

$$\underline{K_4 = 17{\cdot}3}.$$

Mit dieser Konstante resultierten für Nitrokohlenwasserstoffe zu kleine Molekulargewichte, also eine weitgehende elektrolytische Dissociation, z. B. für Dinitromesitylen: $M_{\text{gef.}} = 108$, statt $M_{\text{ber.}} = 210$, also $i = 1{\cdot}94$, und $\alpha = 0{\cdot}94$!

Diese Konstante K_4 ist nach meinem Dafürhalten unwahrscheinlich: sie übersteigt die theoretisch abgeleitete Konstante $K_1 = 14{\cdot}6$ ganz erheblich und steht daher im Gegensatz zu der bisherigen Erfahrung, nach welcher die empirisch ermittelten Konstanten regelmässig kleiner sind als die theoretisch nach van 't Hoff berechneten (vgl. die Zusammenstellung am Schluss). —

[1]) Journ. Phys. Chem. **6**. 47 (1902). [2]) Gazz. chim. **34**, II, 479 (1904).

Im Hinblick auf diese grossen Widersprüche zwischen den Daten für die Siedekonstante erschien es geboten, eine Neubestimmung unter Verwendung möglichst verschiedenartiger Substanzen vorzunehmen. Diesem Zwecke waren folgende Versuche gewidmet, die vollkommen unabhängig voneinander im Jahre 1903 (I. Serie) und im Jahre 1905 (II. Serie) durchgeführt wurden; hierbei waren die äussern Verhältnisse, wie auch das Versuchsmaterial gänzlich verändert.

I. Serie (1903).

1. Dimethylpyron, Mol.-Gew. = 124.

Versuchsdauer: 57 Minuten.

L	s	Δ	K
15·32	0·2223 g	0·150°	12·81
„	0·4539	0·318	13·30
„	0·6613	0·479	13·76
„	0·8622	0·624	13·75
„	1·0686	0·764	13·58
„	1·2699	0·902	13·49
		Im Mittel	13·45

2. Diphenylamin, Mol.-Gew. = 169.

Versuchsdauer: 55 Minuten.

L	s	Δ	K
15·77	0·4772	0·230	12·84
„	0·7109	0·343	12·86
„	0·9381	0·446	12·68
„	1·1617	0·546	12·52
„	1·3635	0·628	12·27
		im Mittel	12·61

Kahlenberg fand die Konstante für Diphenylamin $K = 18$.

3. Triphenylmethan, Mol.-Gew. = 244.

Versuchsdauer: 54 Minuten.

L	s	Δ	K
11·30	0·2226	0·099	12·26
„	0·4296	0·178	11·42
„	0·6354	0·259	11·24
„	0·8274	0·338	11·26
„	1·0167	0·402	10·90
		im Mittel	11·42

4. Naphtalin, Mol.-Gew. = 128.

Versuchsdauer: 49 Minuten.

L	s	Δ	K
13·22	0·2549	0·181°	12·01
„	0·5122	0·354	11·68
„	0·7299	0·504	11·69
„	0·9391	0·622	11·20
„	1·1489	0·752	11·08
		im Mittel	11·53

4a. Naphtalin, Mol.-Gew. = 128.

Versuchsdauer: 61 Minuten.

L	s	Δ	K
16·19	0·2600	0·143°	11·40
„	0·5001	0·280	11·60
„	0·7470	0·412	11·43
„	0·9623	0·523	11·25
„	1·1744	0·630	11·12
		im Mittel	11·36

II. Serie (1905).

5. Acetamid, Mol.-Gew. = 59.

Versuchsdauer: 20 Minuten.

L	s	p	Δ	K
10·58	0·1040	0·983	0·228°	13·71
„	0·1368	1·293	0·303	13·85
„	0·1750	1·654	0·381	13·61
			im Mittel	13·7

Versuchsdauer: 24 Minuten.

L	s	p	Δ	K
10·75	0·0846	0·787	0·189°	14·2
„	0·1720	1·600	0·371	13·7
„	0·2428	2·258	0·515	13·5
„	0·2950	2·744	0·620	13·4
			im Mittel	13·7

6. Benzonitril, Mol.-Gew. = 103.

Versuchsdauer: 19 Minuten.

L	s	p	Δ	K
11·00	0·5670	5·154	0·633°	12·66
„	0·6370	5·790	0·716	12·75
„	0·8190	7·446	0·921	12·76
			im Mittel	12·8

7. Cyanessigsäuremethylester, Mol.-Gew. = 99.

Versuchsdauer: 16 Minuten.

L	s	p	Δ	K
11·80	0·2310	1·957	0·259°	13·11
„	0·3487	2·955	0·379	12·72
„	0·4258	3·608	0·468	12·85
			im Mittel	12·9

8. Benzylcyanid, Mol.-Gew. = 117.

Versuchsdauer: 20 Minuten.

L	s	p	Δ	K
10·45	0·1768	1·692	0·176°	12·18
„	0·3075	2·943	0·318	12·60
„	0·4369	4·181	0·460	12·89
„	0·5599	5·358	0·590	12·90
			im Mittel	12·7

9. Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3COH$, Mol.-Gew. = 260.

Versuchsdauer: 19 Minuten.

L	s	p	Δ	K
10·40	0·6095	5·861	0·259°	11·49
„	0·8057	7·748	0·342	11·48
„	0·9737	9·363	0·416	11·55
				im Mittel 11·5

10. Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Mol.-Gew. = 178.

Versuchsdauer: 24 Minuten.

L	s	p	Δ	K
10·70	0·2178	2·036	0·132°	11·6

Aus diesen Daten für zehn verschiedene Individuen zeigt sich, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe die niedrigsten Konstanten besitzen, gleichsam eine Gruppe für sich mit $K = 11·4$ bis $11·6$ repräsentieren. Einer besondern Kategorie gehören die andern Körper an, wobei die Konstitution sehr erheblich variiert:

	Dimethylpyron	Diphenylamin	Acetamid	Benzonitril	Cyanessigsäuremethylester	Benzylcyanid
$K =$	13·5	12·6	13·7	12·8	12·9	12·7

Hieraus leitet sich für die Siedekonstante des Acetonitrils der Wert ab: $K = 13·0$.

Diese Konstante fällt mit dem von Kahlenberg aus zwei Siedepunktsmessungen abgeleiteten Wert zusammen.

Bestimmung der Molekulargrösse des Tetraäthylammoniumjodids $N(C_2H_5)_4J$, Mol-Gew. = 257. — $K = 13·0$.

	L	s	p	Δ	M gef.	i	$\alpha = (i-1)$	v
I.	10·78	0·3994	3·705	0·309°	157·4	1·634	0·63	9·7
	„	0·5253	4·873	0·405	158·7	1·620	0·62	7·4
	„	0·6430	5·968	0·489	162·0	1·587	0·59	6·0
II.	10·60	0·3232	3·049	0·222°	178·5	1·440	0·44	11·8
	„	0·4524	4·268	0·308	180·1	1·428	0·43	8·4
	„	0·5702	5·379	0·389	179·9	1·431	0·43	6·7
III.	10·00	0·4920	4·920	0·350°	182·7	1·407	0·41	7·3
	„	0·6115	6·115	0·422	188·4	1·365	0·37	5·9
IV.	10·82	0·2416	2·233	0·178°	163·1	1·577	0·58	16·1
	„	0·3442	3·182	0·238	173·8	1·479	0·48	11·3
	„	0·4751	4·391	0·328	174·0	1·477	0·48	8·2
	„	0·5941	5·492	0·408	175·0	1·470	0·47	6·5

Für die Berechnung des Volumens v bei dem Siedepunkt nach der Formel $v = \frac{L \cdot 257}{100 \cdot s \cdot d_{81}}$ diente nach Schiff der Wert $d_{81} = 0·7157$.

Zusammenstellung

der nach der ebullioskopischen und elektrolytischen Methode gewonnenen Dissociationsgrade für $N(C_2H_5)_4J$ in Acetonitril.

	$v = 10$		$v = 15$	
	i	α	i	α
Ebullioskopisch (81°)	1·49	0·49	(1·57)	(0·57)
Elektrolytisch (25°)	1·48	0·48	1·54	0·54

Beide Methoden führen praktisch zu denselben Resultaten hinsichtlich der Grösse der elektrolytischen Dissociation.

IV. Propionitril, C_2H_5CN, als Lösungsmittel.

$C_2H_5CN = 55$. Siedepunkt: 97°.

Die Siedekonstante des Propionitrils lässt sich auch hier auf zwei Wegen berechnen. Nach Luginin ist die latente Verdampfungswärme $W = 134·4$. Die Konstante ist daher:

$$K_1 = \frac{0·02\,(97 + 273)^2}{134·4} = \mathbf{20·37};$$

ferner haben wir:

$$K_2 = 0·00096\,T.M = 0·00096\,.\,370\,.\,55 = \mathbf{19·5}.$$

Praktisch ist die Siedekonstante von Beckmann[1]) bestimmt worden; bei einem Versuch mit Benzil ergab sich $K_3 = 24·24$.

Dem widersprach Kahlenberg[2]), indem aus seinen Versuchen die Unmöglichkeit resultierte, ein Lösungsmittel von einem konstanten Siedepunkte zu erhalten.

Die eignen Versuche zur Neubestimmung der Siedekonstante des Propionitrils führten zu folgenden Daten.

Erste Serie: 1903.

1. Naphtalin, $C_{10}H_8$, $M = 128$.

Versuchsdauer: 53 Minuten.

L	s	Δ	K
18·30	0·3163	0·244°	18·07
„	0·5767	0·454	18·45
„	0·8257	0·669	18·98
„	1·0735	0·866	18·91
„	1·2991	1·056	19·00
„	1·5234	1·225	18·85
		im Mittel	18·7

[1]) Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Diese Zeitschr. 18, 449. 510 (1895).
[2]) Journ. Phys. Chem. 6, 48 (1902).

L	s	Δ	K
	2. Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, $M = 169$.		
	Versuchsdauer: 54 Minuten.		
15·00	0·4736	0·340°	18·20
„	0·7022	0·520	18·87
„	0·9376	0·692	18·71
„	1·1554	0·872	19·14
„	1·3705	1·039	19·23
		im Mittel	18·8
	3. Dimethylpyron, $M = 124$.		
15·03	0·2305	0·224°	18·11
„	0·4730	0·481	18·94
„	0·6839	0·694	18·91
„	0·8930	0·911	19·01
„	1·1016	1·131	19·13
		im Mittel	18·8

Zweite Serie: 1905.

L	s	p	Δ	K
	4. Acetamid, CH_3CONH_2, $M = 59$.			
	Versuchsdauer: 15 Minuten.			
10·47	0·1463	1·396	0·445°	18·83
„	0·1832	1·749	0·547	18·48
„	0·2317	2·212	0·687	18·35
„	0·2841	2·712	0·837	18·23
			im Mittel	18·5
	5. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, $M = 117$.			
10·33	0·2132	2·064	0·323°	18·33
„	0·2586	2·503	0·392	18·38
„	0·2871	2·779	0·443	18·67
			im Mittel	18·4
	6. Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, $M = 169$.			
10·12	0·2340	2·312	0·257°	18·79
„	0·3261	3·223	0·355	18·63
„	0·4046	3·998	0·447	18·91
„	0·4984	4·925	0·547	18·78
			im Mittel	18·8
	7. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$, $M = 99$.			
10·37	0·1120	1·080	0·187°	17·16
„	0·2076	2·002	0·347	17·18
„	0·2810	2·710	0·471	17·23
„	0·3588	3·460	0·601	17·22
			im Mittel	17·2

Die aus den Tabellen 1—6 resultierenden Mittelwerte sind untereinander praktisch identisch. Die Siedekonstante des Propionitrils kann demnach: $K = \mathbf{18{\cdot}7}$ gesetzt werden.

Molekulargrösse des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ in Propionitril.

Für das spezifische Gewicht des Lösungsmittels beim Siedepunkt 97° benutzen wir den Schiffschen Wert $d_{97} = 0{\cdot}7015$. Die Siedekonstante $K = 18{\cdot}7$; das Molekulargewicht von $N(C_2H_5)_4J = 257$.

Erste Serie: 1903.

Versuchsdauer: 26 Minuten.

L	s	Δ	M	i	$\alpha = (i-1)$	v
19·80	0·2777	0·152°	172·5	1·49	0·49	26·1
„	0·5483	0·273	189·6	1·36	0·36	13·2
„	0·8081	(löst sich nicht mehr auf!)		—	—	—

Zweite Serie: 1905.

	L	s	p	Δ	M	i	α	v
				Versuchsdauer: 22 Minuten.				
I.	10·10	0·1580	1·565	0·169°	173·1	1·49	0·49	23·1 Liter
	„	0·2076	2·055	0·212	181·3	1·42	0·42	17·8
	„	0·2620	2·594	0·265	183·0	1·40	0·40	14·1
	„	0·2990	2·961	0·298	185·8	1·38	0·38	12·4
				Versuchsdauer: 24 Minuten.				
II.	10·10	0·1416	1·402	0·157°	167·0	1·54	0·54	26·2 Liter
	„	0·2172	2·151	0·227	177·2	1·45	0·45	17·1
	„	0·2762	2·735	0·281	182·0	1·412	0·41	13·4
	„	0·3122	3·091	0·316	182·9	1·405	0·41	11·9

Vergleich zwischen den nach der ebullioskopischen und der elektrolytischen Methode erhaltenen Dissociationsgraden für $N(C_2H_5)_4J$.

	$v = 30$	
	i	α
Ebullioskopisch (97°)	1·54	0·54
Elektrolytisch (25°)	1·53	0·53

Die nach beiden Methoden ermittelten Werte für die Dissociation stimmen miteinander überein.

V. **Nitromethan** als Lösungsmittel.

CH_3NO_2, Mol.-Gew. = 61. Siedepunkt 101°.

Die latente Verdampfungswärme des Nitromethans ist von Berthelot[1]) ermittelt worden, und zwar:

$$W = 114{\cdot}75.$$

[1]) Berthelot und Matignon, Bull. Soc. Chim. (3) **11**, 868 (1894).

Hieraus berechnen wir die Siedekonstante:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}02\,.(101 + 273)^2}{114{\cdot}75} = \mathbf{24{\cdot}38}.$$

Ein zweiter Wert ergibt sich unter Zuhilfenahme der Troutonschen Regel: $K_2 = 0{\cdot}00096\,.(101 + 273)\,.\,61 = \mathbf{21{\cdot}9}$.

Zur empirischen Ermittlung der Siedekonstante wurden zwei vollkommen unabhängige Versuchsserien angestellt.

Erste Serie 1903.

1. Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$, $M = 244$.

Versuchsdauer: 52 Min.

L	s	Δ	K
21·64	0·2162	0·082°	20·03
„	0·6498	0·246	19·99
„	0·8348	0·312	19·73
„	1·1810	0·426	19·21
		im Mittel	19·7

2. Diphenylamin, $M = 169$.

Versuchsdauer: 43 Min.

L	s	Δ	K
21·48	0·5430	0·305°	20·39
„	0·8118	0·442	19·78
„	1·0779	0·610	20·53
„	1·3352	0·742	20·18
„	1·5788	0·872	20·04
		im Mittel	20·2

3. Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$, $M = 210$.

Versuchsdauer: 32 Min.

L	s	Δ	K
21·05	0·2690	0·112°	18·40
„	0·5100	0·218	18·90
„	0·7070	0·301	18·72
„	0·9617	0·414	19·03
		im Mittel	18·8

Zweite Serie 1905.

4. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, $M = 117$.

Versuchsdauer: 19 Min.

L	s	p	Δ	K
12·90	0·2392	1·854	0·293	18·5
„	0·3576	2·772	0·441	18·6
„	0·4746	3·679	0·598	19·0
„	0·5959	4·620	0·728	18·5
			im Mittel	18·7

L	s	p	Δ	K
5. *m*-Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, $M = 168$.				
Versuchsdauer: 15 Min.				
14·51	0·1980	1·365	0·162	19·9
„	0·3828	2·640	0·310	19·7
„	0·6124	4·223	0·500	19·9
„	0·7784	5·368	0·631	20·7
			im Mittel	20·0
6. Acetamid, CH_3CONH_2, $M = 59$.				
15·10	0·1174	0·778	0·235	17·9
„	0·1902	1·260	0·383	18·0
„	0·2788	1·846	0·551	17·6
„	0·4388	2·906	0·831	16·9
			im Mittel	17·9

Als Mittelwert nehmen wir für die Siedekonstante des Nitromethans: $K = 19{\cdot}5$ an.

Molekulargrösse des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ in Nitromethan.

Siedekonstante $K = 19{\cdot}5$.

Spez. Gewicht des Nitromethans beim Siedepunkt $d_{101} = 1{\cdot}0236$ (Schiff).

Erste Serie 1903.

Versuchsdauer: 47 Min.

	L	s	Δ	M	i	α = (i − 1)	v
	20·80	0·2632	0·160°	154·2	1·666	0·67	19·8 Liter
	„	0·5176	0·296	163·9	1·568	0·57	10·1
	„	0·7466	0·416	168·3	1·527	0·53	7·0
	„	0·9639	0·529	170·8	1·505	0·51	5·4
	„	1·1728	0·653	168·4	1·526	0·53	4·5
Zweite Serie 1905.							
Versuchsdauer: 20 Min.							
I.	14·30	0·1775	0·158°	153·3	1·677	0·68	20·2 Liter
	„	0·2775	0·232	163·1	1·575	0·58	12·9
	„	0·3829	0·321	162·7	1·580	0·58	9·4
	„	0·4525	0·377	163·7	1·570	0·57	6·5
Versuchsdauer: 20 Min.							
II.	14·40	0·2600	0·239°	147·3	1·745	0·75	13·9
	„	0·3840	0·330	157·5	1·631	0·63	9·4
	„	0·4870	0·411	160·4	1·602	0·60	7·4
	„	0·6881	0·560	166·3	1·545	0·55	5·3
III.	15·85	0·1788	0·144°	152·8	1·682	0·68	22·3

Zusammenstellung der nach der ebullioskopischen und elektrolytischen Methode ermittelten Dissociationsgrade für $N(C_2H_5)_4J$.

	$v = 5$		$v = 10$		$v = 20$ Liter	
	i	α	i	α	i	α
Ebullioskopisch (101°)	1·54	0·54	1·58	0·58	1·67	0·67
Elektrolytisch (25°)	1·46	0·46	1·56	0·56	1·63	0·63

Die Übereinstimmung beider Zahlenreihen ist durchaus befriedigend: beide Methoden führen zu i-Werten, die dem Sinne und der Grösse nach praktisch zusammenfallen.

VI. **Methylrhodanid** als Lösungsmittel.

$CH_3SCN = 73$. Siedepunkt 130·5°.

Die latente Verdampfungswärme des Methylrhodanids ist bisher noch nicht bestimmt worden. Zur Berechnung der Siedekonstante bietet sich daher nur die Troutonsche Regel dar:

$$K = 0{\cdot}00096 . T . M = 0{\cdot}00096 (130{\cdot}5 + 273) . 73 = 28{\cdot}3.$$

Auch ist dieses Solvens bisher noch nicht zu ebullioskopischen Zwecken benutzt worden.

Die Versuche zur Ermittlung der praktischen Siedekonstante sind schon 1903 angestellt worden und gaben folgende Zahlen.

1. Diphenylamin, $M = 169$.

Versuchsdauer: 40 Min.

L	s	Δ	K
20·67	0·2502	0·193°	26·96
„	0·4725	0·358	26·47
„	0·7216	0·538	26·00
„	0·9388	0·704	26·20
„	1·1670	0·886	26·53
		im Mittel	26·4

2. Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$, $M = 210$.

Versuchsdauer: 25 Min.

L	s	Δ	K
22·35	0·2348	0·132°	26·38
„	0·4516	0·253	26·29
„	0·7096	0·398	26·32
		im Mittel	26·3

3. Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, $M = 178$.

Versuchsdauer: 24 Min.

L	s	Δ	K
20·27	0·4496	0·326°	26·16
„	0·6696	0·487	26·24
„	0·8852	0·672	27·34
„	1·0934	0·821	27·10
		im Mittel	26·7

L	s	Δ	K
4. Weinsäuredimethylester, $(CHOH.COOCH_3)_2$, $M = 180$.			
Versuchsdauer: 38 Min.			
20·64	0·3462	0·234°	25·11
„	0·6930	0·447	23·96
„	0·9979	0·642	30·09
			im Mittel 26·4
5. Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$, $M = 244$.			
Versuchsdauer: 50 Min.			
17·12	0·2236	0·140°	26·10
„	0·4148	0·253	(25·50)
„	0·8472	0·496	(24·40)
„	1·050	0·657	26·10
			im Mittel 26·1

Als Mittelwert nehmen wir für die Siedekonstante des Methylrhodanids:

$$K = 26{\cdot}4 \text{ an.}$$

Molekulargrösse des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ in Methylrhodanid.

Versuchsdauer:		L	s	Δ
Versuchsdauer: 45 Min.	I.	14·77	0·060	— 0·111°
		„	0·095	— 0·216
		„	0·133	— 0·276
(Die Lösung ist intensiv gelb.)				
54 Min.	II.	17·70	0·0615	— 0·134°
		„	0·0970	— 0·227
		„	0·1260	— 0·315
(Die Lösung ist braungelb.)				

Es tritt hier eine ganz eigenartige Erscheinung auf: statt einer Siedeerhöhung, tritt beim Zusatz des Salzes eine Erniedrigung des Siedepunktes ein.

Es erschien nunmehr geboten, auch andere Salze auf ihr ebullioskopisches Verhalten in Methylrhodanid zu prüfen.

Kaliumjodid, KJ, und -bromid, KBr, erwiesen sich als zu wenig löslich; dagegen konnten nachstehende Salze untersucht werden:

	L	s	Δ	
	15·57	$N(C_2H_5)_4J$: 0·078	— 0·221°	
	„	$+ N(C_3H_7)_4J$: 0·056	— 0·369	(—(0·221 + 0·148)).
CdJ_2:	13·13	0·0798	— 0·100°	
	„	0·1448	— 0·164	Die Siedetemperatur bleibt 50 Minuten lang konstant.
	„	0·2058	— 0·164	
	„	0·2280	— 0·164	
NH_4CNS:	14·20	0·050	— 0·334	bis
			— 0·464	während 35 Minuten;
	„	0·107	— 0·704	bis — 0·744 während 25 Min.

Das Resultat sämtlicher Messungen ist das gleiche: die binären und ternären Salze bewirken in Methylrhodanid eine mit der Salzkonzentration zunehmende Siedepunktserniedrigung.

Welche Ursachen mögen dieser Anomalie zugrunde liegen?

In erster Reihe habe ich daran gedacht, den Einfluss geringer Wassermengen zu prüfen. Tatsächlich ergab ein zum siedenden Lösungsmittel zugefügter Wassertropfen eine starke Erniedrigung des Siedepunktes.

Daraufhin wurden Lösungsmittel und Salz besonders behandelt, um Feuchtigkeitsspuren zu entfernen.

Das Lösungsmittel wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet, destilliert und frisch benutzt; gleichzeitig wurde das Salz $N(C_2H_5)_4J$ im pulverförmigen Zustande im Trockenschrank bei 90—100° getrocknet, dann schnell zu Pastillchen gepresst und abermals zwei Stunden getrocknet. Zu den ebullioskopischen Messungen wurden die sicherlich wasserfreien kleinen Pastillen im geschlossenen Wägeglas abgewogen und sofort in den Siedeapparat gebracht.

Versuchsdauer: 75 Min.

L	s	Δ	p	M_{gef}
12·70	0·033	— 0·159	0·259	— 43·0
„	0·074	— 0·311	0·583	— 49·5
„	0·097	— 0·365	0·764	— 55·3

(braungelbe Lösung.)

Die Siedepunkte stellen sich sofort ein und bleiben 15—20 Minuten lang konstant.

Aus diesen Zahlen ist nun ersichtlich, dass die Feuchtigkeit, die spurenhaft den Pastillen anhaften konnte, nicht die Ursache für die Anomalien sein kann.

Alsdann wurde die Ursache in einem etwaigen chemischen Zerfall der Salzmolekel vermutet. Lag eine Spaltung des Salzes [z. B. $N(C_2H_5)_4J = N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J$] vor, so musste die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls unzweideutige Daten hierüber liefern: der ursprüngliche gute Elektrolyt bei 25° musste 1. beim Siedepunkt (131°) eine enorme Abnahme oder ein Verschwinden der Leitfähigkeit ergeben, und 2. beim nachherigen Abkühlen der Lösung — vom Siedepunkt auf 25° — musste ebenfalls ein Nichtelektrolyt oder ein schwacher Stromleiter resultieren.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

Als Widerstandsgefäss diente das Beckmannsche Siedegefäss, in welches — statt des Thermometers — platinierte Tauchelektroden ver-

senkt wurden. Das Salz $N(C_2H_5)_4J$ war für die erste Versuchsreihe im Exsikkator, für die zweite — im Trockenschrank bei 105—110° getrocknet worden.

I. Versuchsreihe.

$v = 47.5$.

	Bei 25° →	zum Sieden erhitzt (131°)	nach zweistünd. Sieden (131°)
Λ	= 60·48	= 134·0	= 134·9

II. Versuchsreihe.

$v = 61.3$ bei 25°.

Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels: $\varkappa_{25} = 7.7 . 10^{-6}$, $\varkappa_{130} = 2.06 . 10^{-5}$.

Frisch bereitete Lösung → $t = 25°$	auf den Siedepunkt → erhitzt $t = 131°$	10 Min. gekocht → $t = 131°$	abgekühlt $t = 25°$
$\Lambda_{korr.} = 62.5$	$\Lambda_{korr.} = 134.8$	$\Lambda_{korr.} = 136.0$	$\Lambda_{korr.} = 64.3$

Beide Versuchsreihen ergaben den Beweis, dass eine Zersetzung des Elektrolyten beim Erwärmen der Lösung auf den Kochpunkt, sowie beim andauernden Sieden nicht eintritt: die Λ-Werte bei 25° der frischen und gekochten Lösung sind nahezu konstant, desgleichen die beim Siedepunkt erhaltenen Leitfähigkeitswerte.

Die beobachtete Erniedrigung des Siedepunktes kann daher nicht durch Zerfallprodukte (thermolytische Spaltung) des Elektrolyten verursacht werden.

Ebenso ist ein Zerfall oder eine Isomerisation des Lösungsmittels beim Sieden auszuschliessen: das reine Lösungsmittel wies im Siedeapparat eine ganze Stunde lang eine konstante Kochtemperatur auf; die von den Salzlösungen abdestillierten Proben des Lösungsmittels ergaben den normalen Siedepunkt des Methylrhodanids.

Um parallel mit der oben tabellierten II. Versuchsreihe noch eine unabhängige ebullioskopische Beobachtungsreihe anzustellen, wurde dasselbe Lösungsmittel ($\varkappa_{25} = 7.7 . 10^{-7}$) benutzt; das in Pulverform getrocknete Salz wurde in Pastillen gepresst und hiernach wiederum eine Stunde bei 105—110° getrocknet.

Versuchsdauer: 1 Stunde 55 Min.

L	s	Δ	p	$M = \frac{K.p}{\Delta}$
15·53	0·219	— 0·670	1·410	— 55·6
„	0·337	— 1·040	2·170	— 55·1
„	0·452	— 1·455	2·910	— 52·8

Die Resultate stimmen wiederum mit den auf der vorigen Seite mitgeteilten Daten überein, trotzdem die Konzentration eine ganz verschiedene ist.

Wir haben demnach die eigentümliche Tatsache zu verzeichnen, dass stabile Salze in dem Methylrhodanid weitgehend in Ionen gespalten sind und dabei eine Siedepunktserniedrigung aufweisen.

Ergebnisse der Untersuchung.

Dem Zweck der Untersuchung entsprechend, haben wir die Molekulargrössen des „Normalelektrolyten" $N(C_2H_5)_4J$ in sechs ionisierenden Medien ebullioskopisch bestimmt und die hieraus gewonnenen van't Hoffschen Koeffizienten i mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten i-Werten verglichen.

Zu diesem Behuf wurde eine Neubestimmung der Siedekonstanten für folgende Solvenzien ausgeführt:

	K_s ebullioskopisch	K_{th} theoret. $= \frac{0.02\,T^2}{W}$	$K_{th} : K_s$
Acetonitril	13·0	14·6	1·12
Propionitril	18·7	20·37	1·09
Nitromethan	19·5	24·4	1·25
Methylrhodanid	26·4	(28·3)	1·07

Die empirisch bestimmten Konstanten sind durchweg kleiner, als die nach der van't Hoffschen Gleichung berechneten. Diese Tatsache besteht auch für die andern gebräuchlichen Solvenzien:

	K_s ebullioskopisch	K_{th} theoret. $= \frac{0.02\,T^2}{W}$	$K_{th} : K_s$
Aceton	16·7	17·3	1·04
Äthylalkohol	11·5	12·2	1·06
Äthylbromid	25·3	29·9	1·18
Äther	21·1	22·5	1·07
Anilin	32·2	44·8	1·39
Benzol	24·3	26·9	1·11
Benzonitril	36·5	48·7	1·33
Chloroform	36·6	38·2	1·04
Methyljodid	41·9	42·9	1·02
Nitroäthan	26·0	33·1	1·27
Methylalkohol	8·4	8·6	1·02
Pyridin	26·2	28·95	1·10
Tetrachlorkohlenstoff	48	53·3	1·11
		Mittel	1·08

Die empirischen Konstanten sind im allgemeinen um 8 % kleiner als die theoretischen Konstanten.

Beim Vergleich der ebullioskopisch erhaltenen i-Werte — für den

„Normalelektrolyten" $N(C_2H_5)_4J$ — mit den früher aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten Werten ($i = \alpha + 1$) zeigte sich, dass sie dem Sinne nach miteinander übereinstimmen, dass jedoch die theoretisch geforderte Identität beider i-Werte praktisch nicht erfüllt wird. Ausschlaggebend ist hierbei die Natur des ionisierenden Lösungsmittels.

Für die Alkohole als Lösungsmittel besteht die Regel, dass die nach der osmotischen Methode ermittelten i-Werte kleiner sind als die aus der Leitfähigkeit gefundenen, und diese Diskrepanz wird umso grösser, je grösser die Konzentration in ein und demselben Solvens ist, sowie je weiter wir in der homologen Reihe fortschreiten. Das Zurückbleiben der osmotischen i-Werte hängt wesentlich mit dem Associationsvermögen sowohl des lösenden, als auch des gelösten Stoffes zusammen; je grösser die associierende Kraft des Solvens, und je grösser seine Masse gegenüber dem gelösten Salz, umso weniger associiert ist das letztere, und umso mehr nähern sich beide i-Werte.

Für die Nitrile (Acetonitril und Propionitril) als Ionisierungsmittel werden die Forderungen der osmotischen Lösungstheorie und der elektrolytischen Dissociationstheorie tatsächlich erfüllt: die aus beiden Theorien resultierenden i-Werte sind praktisch identisch.

In gleicher Weise ergibt sich für das Nitromethan eine befriedigende Übereinstimmung der nach beiden Methoden ermittelten i-Werte.

Das Methylrhodanid weist jedoch ebullioskopisch eine (nicht geklärte) Anomalie auf: trotz der grossen Spaltung des gelösten Salzes in Ionen zeigt die Lösung keine Erhöhung, wohl aber eine Erniedrigung des Siedepunktes.

Riga, Physikalisch-chemisches Institut des Polytechnikums,

November 1905.

Die kritischen Drucke der Lösungen.

Von

M. Centnerszwer und A. Pakalneet.

(Mit 5 Figuren im Text.)

1. In bezug auf die kritischen Temperaturen der Lösungen schwer flüchtiger Substanzen ist experimentell festgestellt worden[1]), dass die molekulare Erhöhung der kritischen Temperaturen eine für jedes Lösungsmittel charakteristische Konstante ist. Durch Betrachtungen von Herrn van't Hoff[2]) ist diesem Satz auch eine theoretische Begründung gegeben worden.

Zur vollständigen Klärung der Frage nach dem kritischen Zustand der Lösungen erschien die Kenntnis der kritischen Drucke unerlässlich. Zu diesem Zweck sind die Versuche angestellt worden, über welche nachstehend berichtet werden soll.

2. Einige Versuche in dieser Hinsicht sind vor kurzem von Herrn A. Smits[3]) veröffentlicht worden, welcher fand, dass der kritische Druck des Äthers durch Auflösung von Anthrachinon erhöht wird. Der kritische Druck wurde für den ersten Sättigungspunkt zu 43 Atmosphären, und für den zweiten Sättigungspunkt zu 64 Atmosphären gefunden, während der kritische Druck des reinen Äthers nur 36 Atmosphären beträgt.

3. Der bekannte Apparat von Herrn Altschul[4]) erwies sich auch für diesen Zweck als geeignet. Er war von Fritz Köhler in Leipzig bezogen, und das Manometer war von der Physikalischen Reichsanstalt in Berlin kontrolliert worden.

An diesem Apparat wurden zur Vergrösserung der Genauigkeit folgende Änderungen vorgenommen.

Die Glaskapillare wurde mit einer doppelten Biegung versehen,

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 500 (1903).

[2]) Chem. Weekbl. 1, 93 (1903); vgl. auch Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte **2**, 370. Braunschweig 1905.

[3]) Diese Zeitschr. **52**, 587 (1905).

[4]) Diese Zeitschr. **11**, 577 (1893). — Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 184. Leipzig 1902.

damit Öl und Luft aus der Kompressionspumpe in keinem Fall in den obern Raum der Kapillare gelangen können.

Der obere Teil der Kapillare befand sich in einem Glascylinder, welcher mit Öl gefüllt war. Das Öl wurde durch einen vom elektrischen Strom durchflossenen Nickelindraht erhitzt und mittels einer durchlöcherten Scheibe gerührt. Der Glascylinder war seinerseits durch einen mit Pappe ausgekleideten Kupferkasten von der Umgebung isoliert.

In der Kapillare war ein Kuenenscher Rührer eingeschlossen. Er wurde durch eine ausserhalb des Glascylinders angebrachte Spule auf- und abbewegt.

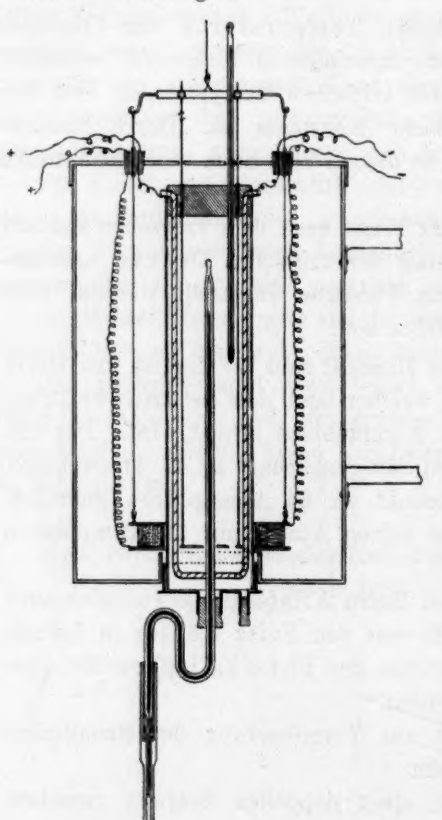


Fig. 1.

Alle Schrauben und Stopfbüchsen wurden auf das sorgfältigste gedichtet, bis der Druck im Apparat stundenlang konstant blieb.

Figur 1 stellt den Apparat dar. Alle zur Ausführung unserer Versuche notwendigen Hilfsvorrichtungen sind vom hiesigen Laboratoriumsmechaniker Zelinsky angefertigt worden, dem wir für seine Mithilfe unsern Dank aussprechen möchten.

Die Füllung der Kapillaren mit den zu untersuchenden Lösungen geschah in ähnlicher Weise, wie das mit reinen Flüssigkeiten zu geschehen pflegt[1]).

4. Die Arbeitsweise.

Auf dreierlei Weise lassen sich die Gleichgewichte in dampfförmig-flüssigen Systemen beobachten.

a. bei konstanter Temperatur,
b. bei konstantem Druck,
c. bei konstantem Volumen.

Wegen der Langsamkeit der Einstellung der Gleichgewichte in Lösungen in der kritischen Gegend führte nur die letzte Methode zu genauen Ergebnissen.

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 186.

Das Öl wird langsam erwärmt und das Volumen der Lösung durch Verschiebung der Druckschraube so eingestellt, dass der Meniskus im obersten Teil der Kapillare verschwindet. Sobald dieses geschehen, werden gleichzeitig Temperatur und Druck abgelesen. Jetzt wird das Volumen etwas vergrössert. Der Meniskus erscheint wieder, aber etwas tiefer, und mit der Erwärmung wird fortgefahren. Bei einer höhern Temperatur und einem höhern Druck verschwindet die Grenze, und man erhält wieder ein Paar zugehörige Werte der Temperatur und des Druckes.

In derselben Weise fährt man fort, für jede Einstellung der Druckschraube den „Siedepunkt" zu bestimmen.

Diejenige Temperatur und derjenige Druck, bei welchen der Meniskus gerade in der Mitte der Röhre verschwindet, werden als die kritischen Werte angesehen.

Erwärmt man weiter und sorgt gleichzeitig für eine stufenweise Vergrösserung des Volumens, so verschwindet der Meniskus an immer tiefern Stellen im Rohr. Die zugehörigen Werte der Temperatur und des Druckes stellen die „Taupunkte" der Lösung dar.

Eine praktische Grenze der Volumenvergrösserung wird erreicht, wenn der gesamte Raum der Kapillare, welcher vom Ölbad umgeben ist, mit dem gesättigten Dampf der Lösung ausgefüllt ist.

Ist dieser Punkt erreicht, so beginnt man, das Bad langsam abzukühlen. Das Volumen wird jetzt stufenweise vermindert. Für jede Einstellung findet man wiederum ein Paar Werte für Druck und Temperatur, welche dem Erscheinen des Meniskus oder eines Nebels entsprechen. Man fährt so fort, bis man auf die Anfangstemperatur zurückgekehrt ist.

Für jede Lösung bekommt man auf diese Weise zwei naheliegende p-t-Kurven, zwischen denen die „wahre" Gleichgewichtskurve (Fig. 2) liegen muss. Diese Kurve bildet somit den kritischen Teil der „Grenzkurve" im System: Lösungsmittel + gelöster Stoff. Jede derartige Kurve besteht aus zwei Teilen, welche durch den kritischen Punkt (P) getrennt sind. Der linke Teil entspricht der Siedekurve, der rechte Teil der Taukurve des Systems[1]).

Im Prinzip ist diese Arbeitsweise mit der Beobachtung der kri-

[1]) Wegen der Form und sonstigen Eigenschaften der Grenzkurven, welche zuerst von Kuenen realisiert wurden, sei auf die grundlegenden Werte von Ostwald (Lehrb. der allgem. Chemie **2**², 648) und Roozeboom (Heterogene Gleichgewichte **2**, 81) verwiesen. Eine vollständige Grenzkurve einer Lösung ist in Fig. 5 auf S. 312 angegeben.

tischen Erscheinungen in Nattererschen Röhren bei wechselndem Füllungsgrad identisch; jedoch beruht ein Unterschied darin, dass in diesem Fall gleichzeitig die Drucke gemessen werden, während eine Bestimmung des Füllungsgrades in Wegfall kommt.

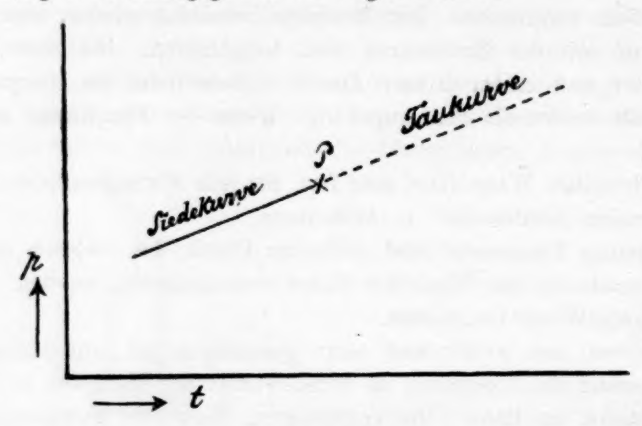


Fig. 2.

5. Man überzeugt sich, dass für das reine Lösungsmittel (Äther) die Temperatur und der Druck, bei denen der Meniskus verschwindet und wiedererscheint, vom Volumen nahezu unabhängig sind. Man erhält praktisch nur einen Punkt in der p-t-Ebene.

In allen Lösungen lässt sich hingegen konstatieren, dass einer Vergrösserung des Volumens immer eine Erhöhung sowohl der Temperatur, als auch des Druckes entspricht. Je konzentrierter die untersuchte Lösung ist, um so länger erscheint auch der kritische Teil der Grenzkurve. Für reinen Äther ist es ein Punkt; für eine 16%ige Lösung von Triphenylmethan umfasst er ein Intervall von 50° und 20 Atmosphären.

Die maximale Temperatur der Kondensation (R) und ein maximaler Druck der Kondensation (M) liessen sich — aus den weiter unten zu besprechenden Gründen — nicht beobachten. Jedenfalls liegen beide bedeutend höher, als die kritische Temperatur und der kritische Druck.

Die Lösungen schwer flüchtiger Stoffe repräsentieren also denjenigen Fall der retrograden Kondensation, welcher durch die Reihenfolge PMR im allgemeinen Schema der kritischen Gleichgewichte[1]) dargestellt wird. In diesem Fall muss sowohl bei konstanter Temperatur, als auch bei konstantem Druck eine retrograde Kondensation erster Art stattfinden.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 657. Leipzig 1902.

6. In den nachstehenden Tabellen sind die gefundenen Zahlen angegeben: unter ϑ die Temperaturen des Verschwindens, bzw. des Wiedererscheinens des Meniskus, unter π die zugehörigen Drucke.

Die erhaltenen Grenzkurven sind in der Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 1.

Reiner Äthyläther.

	Erwärmung			Abkühlung	
	ϑ	π		ϑ	π
↗	194·7	36·4	↗	194·0	36·5
⟷	**194·7**	**36·2**[1]	⟷	**194·0**	**36·2**

Tabelle 2.

2%ige Lösung von Triphenylmethan in Äthyläther[2].

	ϑ	π		ϑ	π
↗	197·0	37·5	↘	209·0	41·2
↗	200·0	38·3	↘	207·1	40·5
⟷	**200·9**	**38·4**	↙	206·0	40·1
↘	202·0	38·6	⟷	**200·9**	**38·5**
↘	204·0	39·6	↗	200·5	38·3
↘	206·0	40·0	↗	200·0	38·4
↘	209·0	41·1			

Tabelle 3.

4%ige Lösung von Triphenylmethan in Äthyläther.

	ϑ	π		ϑ	π
↗	201·0	39·1	↘	214·0	43·2
↗	203·8	39·6	↘	212·5	42·9
↗	205·1	40·0	↘	210·2	42·1
↗	206·0	40·3	↘	208·1	41·4
⟷	**207·2**	**40·7**	⟷	**206·3**	**40·9**
↘	210·0	41·6	↗	204·1	39·9
↘	211·2	42·0	↗	202·8	39·0
↘	214·3	43·3	↗	197·7	37·5

Tabelle 4.

8%ige Lösung von Triphenylmethan in Äthyläther.

	ϑ	π		ϑ	π
↗	208·0	41·7	↘	228·3	49·3
↗	211·0	42·7	↘	225·0	48·0
↗	214·7	43·7	↘	223·3	47·2
↗	216·7	44·3	↘	220·9	45·3
↗	217·9	44·7	⟷	**218·2**	**45·1**
⟷	**219·7**	**45·2**	↗	217·5	44·5
↘	222·0	46·4	↗	215·3	44·1
↘	225·0	47·6	↗	212·2	43·2
↘	230·1	49·6	↗	208·3	41·7

[1]) Ramsay und Young fanden $\pi = 35{\cdot}61$ Atm.

[2]) Der Prozentgehalt ist auf 100 g Lösungsmittel bezogen.

Tabelle 5.

16 %ige Lösung von Triphenylmethan in Äthyläther.

Erwärmung			Abkühlung		
	ϑ	π		ϑ	π
↗	225·0	47·7	↘	265·0	63·6
↗	230·1	50·2	↘	262·2	63·0
↗	236·3	52·4	↘	258·0	61·5
↔	**240·8**	**54·6**	↘	253·0	59·9
↘	245·8	56·4	↘	248·2	57·8
↘	249·0	57·8	↘	243·4	56·0
↘	251·2	58·9	↔	**240·2**	**54·8**
↘	254·0	60·0	↗	237·1	53·2
↘	258·5	61·9	↗	233·4	51·5
↘	265·0	64·0	↗	231·0	50·3
↘	267·5	65·0	↗	227·0	48·4
			↗	219·0	45·8

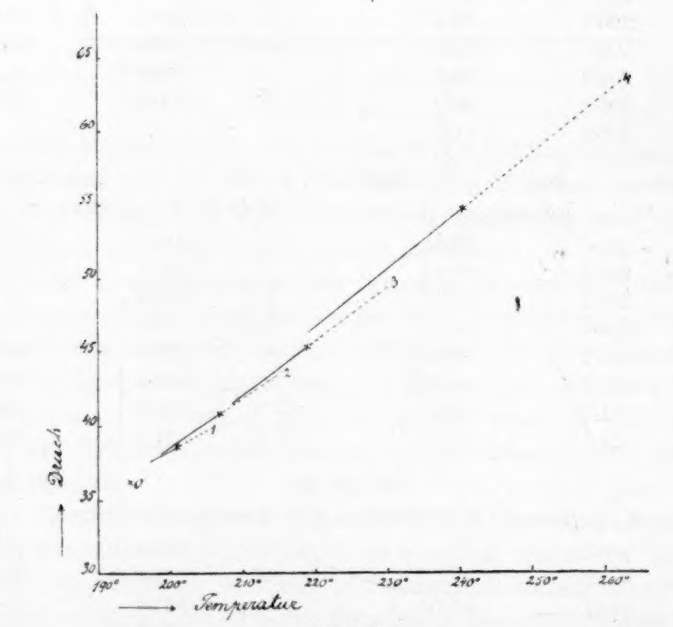


Fig. 3.

Die Grenzlinien der Lösungen von Triphenylmethan in Äthyläther.

——— Siedekurven — — — — Taukurven × kritische Punkte 0 reiner Äther; 1 2 %ige Lösung 2 4 %ige Lösung 3 8 %ige Lösung 4 16 %ige Lösung.

7. Die Lage der Grenzkurven. Die Grenzkurven besitzen in ihrem kritischen Teil einen nahezu geradlinigen Verlauf. Es ist bemerkenswert, dass sie sich stetig aneinander reihen, als wenn sie Teile einer Geraden darstellen würden.

Vergleicht man die Grenzdrucke zweier verschieden konzentrierter Lösungen bei gleicher Temperatur, so sieht man, dass sie nahezu gleich sind. Die Drucke, welche gleichen Temperaturen entsprechen, sind durch eine graphische Interpolation ermittelt worden und in der nachstehenden Tabelle angegeben. Man sieht, dass sie sich nur um einige Zehntelatmosphären voneinander unterscheiden.

Tabelle 6.

	$x = 2\%$	4%	8%	16%
$t = 198$	37·7	37·8		
205	39·7	40·1		
209	41·0	41·5	41·9	
214		43·2	43·5	
219			45·2	46·1
225			47·6	48·5
230			49·7	50·5

Die Unterschiede scheinen sogar darauf hinzudeuten, dass der Grenzdruck der Lösungen mit der Konzentration der gelösten Substanz steigt, was wohl auf den ersten Blick sehr unwahrscheinlich erscheinen muss.

Für den Dampfdruck einer Lösung einer flüchtigen Substanz hat M. Planck[1]) die Formel entwickelt:

$$\frac{P_0 - D}{P_0} = c - c'. \tag{1}$$

Darin bezeichnet P_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, D den Dampfdruck der Lösung, c und c' die Konzentrationen der flüssigen und der dampfförmigen Phase. Ist:

$$c = c', \text{ so ist: } P_0 = D. \tag{2}$$

Diese Bedingung ist im kritischen Punkt erfüllt. Die Konzentrationen an der Grenze der beiden Phasen sind im kritischen Punkte gleich, und daher die Grenzdrucke bei gleicher Temperatur von der Konzentration unabhängig.

8. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass im kritischen Gebiet der Einfluss der Schwere sich geltend macht. Infolge der Schwere ist die Konzentration im ganzen System nicht gleich, sondern nimmt stetig von oben nach unten zu. Daher lässt sich eine geringe Verminderung des Grenzdruckes bei steigender Konzentration erwarten.

Eine andere Folge desselben Umstands ist, dass die Konzentration an der Grenze der beiden Phasen innerhalb einer Versuchsserie prak-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 408 (1888); vgl auch Nernst, Diese Zeitschr. 8, 124 (1891).

tisch veränderlich sein wird. Verschwindet der Meniskus oben, so ist die Konzentration der kritischen Phase kleiner als die mittlere Konzentration des Systems. Verschwindet der Meniskus unten, so ist die Konzentration der kritischen Phase grösser, als die mittlere Konzentration. Im ersten Fall ist der beobachtete Grenzdruck grösser, im zweiten aber kleiner, als er nach der Theorie sein sollte. Die praktische Grenzkurve erscheint daher um den kritischen Punkt etwas gedreht, wie das die Fig. 4 schematisch andeutet.

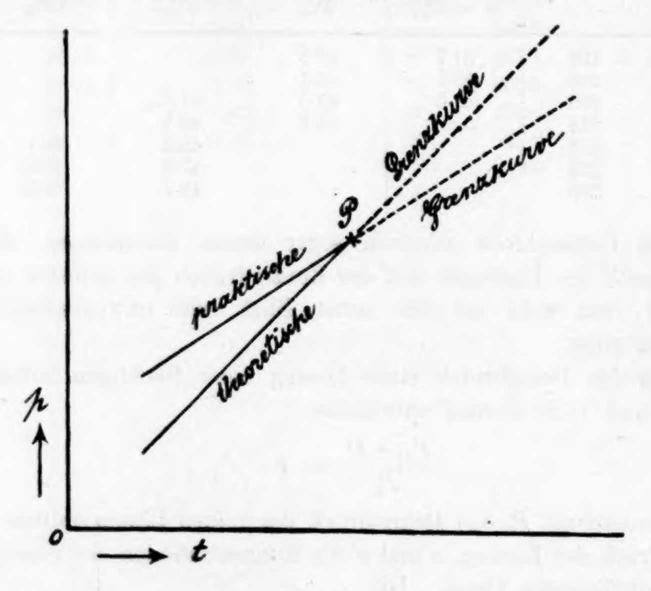


Fig. 4.

Betrachten wir zwei Lösungen desselben Stoffes, eine 2%ige und eine 4%ige bei derselben Temperatur ϑ. Der Meniskus verschwindet bei dieser Temperatur in der ersten Lösung unten bei einem Drucke: π_1, in der zweiten — oben bei einem Drucke: π_2. Die Konzentration der kritischen Phase beträgt im ersten Fall nach dem eben Gesagten: $c_1 > 2\%$, im zweiten Fall: $c_2 < 4\%$. Wären die Konzentrationen der kritischen Phasen in beiden Fällen gleich, so wäre $\pi_1 = \pi_2$. Die beiden Grenzkurven würden sich in diesem Punkte schneiden. Gewöhnlich ist jedoch $c_1 > c_2$ und daher $\pi_1 < \pi_2$.

Im Lichte dieser Betrachtungen finden die geringen Dampfdruckerhöhungen der Tabelle 6 ihre Erklärung.

9. Würde man den Einfluss der Schwere eliminieren, indem man der Versuchsröhre eine nahezu horizontale Stellung geben würde, so

würden sich die Grenzkurven aller Lösungen desselben Stoffes zu einer einzigen Kurve mit dem Anfangspunkt im kritischen Punkte des Lösungsmittels zusammenfügen. Die Gleichung der Grenzkurve lautet dann:

$$\pi = \pi_0 + A(\vartheta - \vartheta_0). \qquad (3)$$

Die Konstante A ist von der Konzentration nicht abhängig.

10. **Kritischer Druck und Konzentration.** Über die Abhängigkeit des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur von der Konzentration gibt folgende Tabelle Auskunft.

Tabelle 7.

x	ϑ	π	$K_1 = \frac{(\vartheta - \vartheta_0)M}{x}$	$K_2 = \frac{(\pi - \pi_0)M}{x}$
0%	194.3°	36.2 Atm.	—	—
2	200.9	38.4	805	268
4	206.7	40.8	762	280
8	218.9	45.2	750	274
16	240.5	54.7	705	282
			$k_1 = 755$	$k_2 = 276$

Für die kritischen Temperaturen ist schon früher festgestellt worden, dass:

$$\vartheta = \vartheta_0 + K_1 c, \qquad (4)$$

wo ϑ und ϑ_0 die kritischen Temperaturen der Lösung und des Lösungsmittels, c die molekulare Konzentration der Lösung $\frac{x}{M}$ bedeuten.

Die Zahlen der Tabelle 7 beweisen, dass eine analoge Beziehung auch für die kritischen Drucke gilt:

$$\pi = \pi_0 + K_2 c. \qquad (5)$$

Aus Gleichung (3) ergibt sich:

$$A = \frac{d\pi}{d\vartheta} = \frac{d\pi}{dc} : \frac{d\vartheta}{dc}.$$

Nach den Gleichungen (4) und (5) ist aber:

$$\frac{d\pi}{dc} = K_2, \qquad \frac{d\vartheta}{dc} = K_1,$$

woraus:

$$A = \frac{K_2}{K_2}. \qquad (6)$$

Der Richtungskoeffizient der Grenzkurve einer Lösung ist gleich dem Verhältnis der molekularen Erhöhung des kritischen Druckes zur molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur. Für Lösungen von Triphenylmethan in Äthyläther ist $A = 0.37$.

Über die Abhängigkeit des Koeffizienten *A* von der Natur der gelösten Substanz und von der Natur des Lösungsmittels sollen weitere Versuche Aufschluss geben.

11. Erscheinungen in der Nähe der maximalen Temperatur. Um diese Erscheinungen beobachten zu können, haben wir einen Versuch mit einer 5%igen Lösung von Phenanthren in Äthyläther angestellt. Der Füllungsgrad war kleiner als in den frühern Versuchen, so dass man die Volumenvergrösserung weiterführen konnte.

Wie früher erwähnt, erscheint der Meniskus bei fortgesetzter Volumenvergrösserung des Systems an immer tiefern Stellen im Rohr. Gleichzeitig nimmt aber auch die Menge der flüssigen Phase fortwährend ab, wodurch die Beobachtungen erschwert werden. Zuletzt ist es nur ein schwer beweglicher Tropfen, der dem Anschein nach aus nahezu reinem geschmolzenen Phenanthren besteht. In diesem Stadium des Versuchs stellt sich das Gleichgewicht ausserordentlich träge ein.

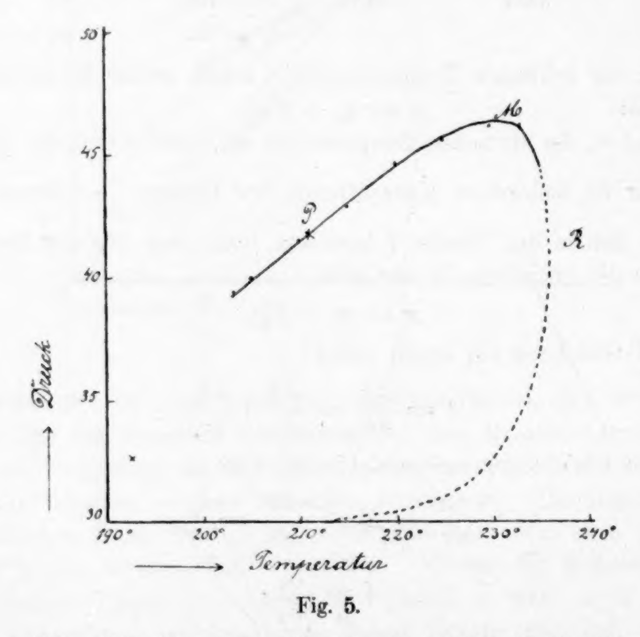


Fig. 5.

Die allgemeine Form der Grenzkurve ist durch die Fig. 5 angedeutet. Der punktierte Teil der Kurve liess sich nicht realisieren. Der untere Zweig liegt wahrscheinlich sehr nahe an der Abszissenachse, da der Dampfdruck des Phenanthrens bei den in Betracht kommenden Temperaturen sehr gering ist.

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 8 angegeben. Es geht aus ihnen hervor, dass der maximale Druck der Kondensation 46·4 Atmosphären beträgt, die maximale Temperatur der Kondensation in der Nähe von 235° liegt.

Tabelle 8.

5%ige Lösung von Phenanthren in Äthyläther.

	Erwärmung			Abkühlung	
	ϑ	π		ϑ	π
	206·2	40·2		227·3	45·3
	208·4	40·9		221·8	44·8
⟷	**210·8**	**41·4**		218·6	44·2
	212·8	42·2		215·0	43·2
	215·5	43·3		212·0	42·4
	218·1	44·1	⟷	**210·8**	**41·9**
	223·0	45·1		208·2	41·1
	225·9	45·6		206·2	40·4
	229·8	46·3		205·0	40·0
	233·4	46·4		204·1	39·8
	234·8	46·0		203·0	39·3
	235·0	44·6			

Kritische Temperatur 210·8°; kritischer Druck 41·65 Atm.

Daraus berechnen sich: $K_1 = 587$; $K_2 = 194$; $A = 0·33$.

Der Wert von A für Phenanthren ist nur wenig verschieden von demjenigen, welcher für Triphenylmethan gefunden wurde ($A = 0·37$).

12. Die retrograde Kondensation liess sich in allen Lösungen bequem beobachten. Sobald das Volumen genügend gross ist (grösser als das kritische), kann man konstatieren, dass die flüssige Phase bei Druckvermehrung verdampft und bei Druckverminderung sich bildet. Hält man den Druck konstant, so kann man beobachten, wie die Flüssigkeit bei Temperaturerniedrigung wegkocht, und wie bei einer Erhöhung der Temperatur der Dampf kondensiert wird.

Diese Merkmale sind für eine Kondensation erster Art charakteristisch.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit sind die kritischen Drucke und die Grenzkurven einiger Lösungen bestimmt worden.

1. Die Erhöhung des kritischen Druckes ist proportional der Konzentration der Lösung.

2. Die relative Dampfdruckerniedrigung und folglich auch die Siedepunktserhöhung ist in der kritischen Gegend gleich Null.

3. Der kritische Teil der Grenzkurve einer beliebigen Lösung kann durch die Gleichung $\pi = \pi_0 + A(\vartheta - \vartheta_0)$ dargestellt werden.

4. Die Konstante A ist gleich dem Quotienten aus der molekularen Erhöhung des kritischen Druckes und der molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur.

5. Der Einfluss der Schwere auf die Lage der Grenzkurve ist diskutiert worden.

6. Lösungen schwer flüchtiger Stoffe gehören zu derjenigen Gruppe binärer Gemische, in denen eine retrograde Kondensation erster Art sowohl bei konstanter Temperatur, wie auch bei konstantem Druck stattfindet.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium
des Polytechnikums, Dezember 1905.

Über eine Modifikation der van 't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung. II.

Von

J. B. Goebel.

In dem unter obigem Titel kürzlich erschienenen Aufsatze[1]) entwickelte ich, ausgehend von Gleichungen der Dampfdruckkurven des flüssigen und festen Wassers in der Nähe von 0°, und zwar hauptsächlich von solchen Gleichungen, welche den von Regnault und Magnus experimentell bestimmten Dampfdruckkurven entsprechen, mit Hinsicht auf wässerige Lösungen die Beziehung:

$$c' = 0{\cdot}54\,\Delta - 0{\cdot}061\,\Delta^2 + 0{\cdot}00154\,\Delta^3.$$

In derselben bedeutet c' die Konzentration der Lösung (in Molen pro Liter), Δ die Gefrierpunktserniedrigung. Die Anwendung der Gleichung ergab für wässerige Lösungen der verschiedensten Art Konzentrationen, welche den Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes zufriedenstellend entsprachen.

Ich habe mich jedoch in der Zwischenzeit überzeugt, dass der von mir beschrittene Weg der Entwicklung nicht einwandfrei ist. Nach dem Gesetze der Erhaltung der Energie besteht nämlich die Gleichung:

$$\frac{ds}{dT} = c_p - c_f, \qquad (1)$$

in welcher s die Sublimationswärme des Wassers (Menge 1 g), c_p die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck, c_f die spezifische Wärme des Eises bedeutet. Aus der Gleichung folgt, weil $c_p - c_f$ sehr klein ist, dass s nahezu konstant bleiben muss. Mit Hilfe der Dampfdruckzahlen von Regnault-Magnus hingegen gelangt man bei Anwendung der Gleichung:

$$s = \frac{RT^2}{M}\frac{d\log p'}{dT}$$

(M = Molekulargewicht des Wassers, p' = Dampfdruck des Eises bei der Temperatur T) zu Sublimationswärmen s, welche mit abnehmender Temperatur rasch abnehmen.

[1]) Diese Zeitschr. 53, 213 (1905).

Herr Professor Nernst hatte die Freundlichkeit, mich durch briefliche Mitteilung auf diesen Gegensatz aufmerksam zu machen.

Was mir aber bei den hier in Rede stehenden Entwicklungen besonders bemerkenswert erscheint, das ist deren schliessliches, von der Art der Herleitung unabhängiges Resultat: die Feststellung der Tatsache, dass es möglich ist, eine Gleichung:

$$c' = f(\Delta)$$

aufzustellen, welche Konzentrationen c' ergibt, die für eine Reihe von Lösungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen die Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes annähernd erfüllen.

Man sieht sich hier unwillkürlich vor die Frage gestellt: Wird man, wenn man bei der Aufstellung einer derartigen Gleichung einfach die bezüglich irgend einer Lösung vorliegenden Beobachtungsdaten zugrunde legt, mit dieser Gleichung eine Beziehung erlangen, welche auch für andere Lösungen die obengenannten Bedingungen zufriedenstellend genau erfüllt?

Nach einigen Rechnungsversuchen ergab sich, dass es zweckmässig ist, wenn man bei der Behandlung der hier gestellten Aufgabe die folgende Gleichungsform zugrunde legt:

$$c' = a\Delta + \frac{\Delta}{\alpha + \beta\Delta + \gamma\Delta^2 + \delta\Delta^3 + \varepsilon\Delta^4}.$$

Diese Gleichung enthält sechs unbestimmte Koeffizienten. Da sie aber für sehr kleine Werte Δ in die van't Hoffsche Gleichung:

$$c' = 0{\cdot}541\,\Delta$$

übergehen soll, so muss die Relation bestehen:

$$a + \frac{1}{\alpha} = 0{\cdot}541,$$

wodurch sich die Zahl 6 der unbekannten Koeffizienten auf 5 vermindert.

Diese fünf Koeffizienten kann man z. B. in der Weise bestimmen, dass man die Raoultsche Reihe von Gefrierpunktserniedrigungen für Rohrzuckerlösungen benutzt. Man legt der Berechnung fünf Konzentrationen: c_1', c_2', c_3', c_4', c_5', mit den zugehörigen Gefrierpunktserniedrigungen: Δ_1, Δ_2, Δ_3, Δ_4, Δ_5, zugrunde und erhält so ein System von fünf Gleichungen mit fünf Unbekannten: α, β, γ, δ, ε, aus welchem diese berechnet werden können.

Wählt man (fast genau im Anschluss an die Raoultschen Messungen, vgl. die unten folgende Tabelle) die fünf Wertepaare:

$$c_1' = 0{\cdot}453 \quad \text{und} \quad \Delta_1 = 0{\cdot}9892$$
$$c_2' = 0{\cdot}236 \quad \text{„} \quad \Delta_2 = 0{\cdot}4806$$
$$c_3' = 0{\cdot}122 \quad \text{„} \quad \Delta_3 = 9{\cdot}2372$$
$$c_4' = 0{\cdot}0649 \quad \text{„} \quad \Delta_4 = 0{\cdot}1230$$
$$c_5' = 0{\cdot}0285 \quad \text{„} \quad \Delta_5 = 0{\cdot}0532,$$

so erhält man als Ergebnis der Berechnung:

$$a = 0{\cdot}391 \quad \alpha = 6{\cdot}67 \quad \beta = 4{\cdot}2 \quad \gamma = 9{\cdot}2 \quad \delta = -8{\cdot}4 \quad \varepsilon = 3{\cdot}4$$

und gelangt somit zu der Gleichung[1]):

$$c' = 0{\cdot}391\,\Delta + \frac{\Delta}{6{\cdot}67 + 4{\cdot}2\,\Delta + 9{\cdot}2\,\Delta^2 - 8{\cdot}4\,\Delta^3 + 3{\cdot}4\,\Delta^4}. \tag{2}$$

Wie man aus den folgenden Tabellen ersieht, liefert diese Gleichung für eine ganze Reihe von Lösungen innerhalb ausgedehnter Intervalle Konzentrationen c', welche den Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes mit einem Genauigkeitsgrade entsprechen, wie man ihn kaum erwarten konnte.

In diesen Tabellen ist:

c'' = Konzentration in g pro 100 g Wasser,
p = Konzentration in g pro 100 g Lösung,
γ = spezifisches Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von 4°,
c = Konzentration in Molen pro Liter,
c' = Konzentration (infolge des Lösungsvorgangs) in Molen pro Liter,
Δ = Gefrierpunktserniedrigung.

Rohrzucker (Raoult).

c''	p	γ	Δ	c	c' nach (2)
34·565	25·69	1·114	2·0897	0·837	0·865
17·292	14·75	1·063	0·9892	0·458	0·453
8·550	7·88	1·043	0·4806	0·238	0·236
4·2756	4·10	1·018	0·2372	0·122	0·122
2·2311	2·18	1·010	0·1230	0·0643	0·0649
0·9729	0·964	1·006	0·0532	0·0283	0·0285

[1]) Mit Verwendung von Gleichung (2) kann man (im Sinne der in der vorigen Abhandlung gegebenen Entwicklungen) nach der Formel:

$$s - l = -\frac{RT^2}{1000}\,\frac{dc'}{dT},$$

in welcher $l = 589{\cdot}5 + 0{\cdot}57\,(273 - T)$ und $R = 1{\cdot}991$ gesetzt werden kann, c berechnen. Man erhält für

t =	0°	−1°	−2°	−3°	−4°	−5°	−6°
s =	669·8	650·3	642·2	645·2	647·2	648·0	648·3

Diese Wertereihe s entspricht in ihrem allgemeinen Verlaufe der Bedingung (1)

Nur bei der grössten Konzentration zeigt sich ein nennenswerter Unterschied zwischen c und c'.

Natriumchlorid.

c''	p	γ	c	Δ	c' nach (2)	$c_2 = c' - c$	$K = \frac{c_2^2}{2c - c'}$	Beobachter
5·850	5·5267	1·044	0·9862	3·4237	1·3520	0·3658	0·215	*Raoult*
2·859	2·7795	1·024	0·4865	1·6754	0·7160	0·2295	0·205	„
—	1·7306	1·016	0·3005	1·0242	0·4672	0·1667	0·207	*Jahn*
—	1·4570	1·013	0·2523	0·8615	0·4002	0·1479	0·210	„
—	1·1677	1·011	0·2022	0·6895	0·3273	0·1251	0·203	„
—	0·8730	1·0075	0·1504	0·5170	0·2519	0·1015	0·211	„
—	0·5837	1·0049	0·1003	0·3485	0·1752	0·0748	0·221	„
—	0·4416	1·0037	0·07577	0·2645	0·1348	0·0589	0·209	„
—	0·2937	1·0024	0·05034	0·1760	0·09180	0·0414	0·192	„
—	0·2220	1·0018	0·03802	0·1350	0·07106	0·0330	0·218	„
—	0·1470	1·0011	0·02515	0·0900	0·04783	0·0227	0·209	„
						Mittel	0·209	

Die Abweichung der Grösse K vom Mittelwert 0·209 ist innerhalb dieser ausgedehnten, aus Beobachtungen von Jahn und Raoult zusammengesetzten Reihe eine ganz unerhebliche.

Kaliumchlorid.

c''	p	γ	c	Δ	c' nach (2)	$c_2 = c' - c$	$K = \frac{c_2^2}{2c - c'}$	Beobachter
7·46	6·9421	1·048	0·9752	3·2864	1·3000	0·3248	0·162	*Raoult*
3·59	3·4656	1·025	0·4762	1·6012	0·6906	0·2144	0·176	„
—	2·4640	1·018	0·3362	1·1311	0·5104	0·1742	0·187	*Jahn*
—	1·8925	1·014	0·2572	0·8710	0·4039	0·1467	0·195	„
—	1·4757	1·012	0·2002	0·6[illegible]00	0·3230	0·1228	0·194	„
—	1·1101	1·0093	0·1502	0·5140	0·2506	0·1004	0·202	„
—	0·7422	1·0063	0·1001	0·3470	0·1745	0·0744	0·215	„
—	0·5620	1·0046	0·07568	0·2640	0·1351	0·0594	0·216	„
—	0·3748	1·0030	0·05043	0·1765	0·09205	0·0416	0·197	„
—	0·2810	1·0022	0·03775	0·1340	0·07055	0·0328	0·217	„
—	0·1891	1·0015	0·02537	0·0903	0·04812	0·0228	0·198	„
						Mittel	0·196	

Die nach Jahn berechneten Zahlen K schliessen sich dem Mittelwert 0·196 sehr gut an, die beiden nach Raoult berechneten Zahlen sind etwas kleiner.

---

etwas besser als jene, welche ich bei meinen frühern Rechnungen benutzte. Die nach Gleichung (1) erforderliche Konstanz ist zwar nicht hergestellt. Dagegen beträgt die Abweichung vom Anfangswert 669·8, welche früher für $t = -3°$ schon 7·5% war, nunmehr **durchschnittlich** ca. 3%.

Alkohol (Raoult).

c''	p	γ	c	Δ	c' nach (2)	$K = \frac{c - c'}{(2c' - c)^2}$
5·014	4·775	0·9917	1·0294	1·9900	0·8297	0·503
2·418	2·361	0·9957	0·5111	0·9645	0·4429	0·486
1·195	1·181	0·9982	0·2563	0·4760	0·2336	0·510
0·595	0·591	0·9988	0·1283	0·2367	0·1218	0·489
						Mittel 0·497

Die Zahlen K weichen innerhalb des grossen hier in Betracht kommenden Intervalls kaum mehr als $\pm 2\%$ vom Mittelwerte ab.

Kaliumbromid (Jahn).

p	γ	c	Δ	c' nach (2)	$c_2 = c' - c$	$K = \frac{c_2^2}{2c - c'}$
3·4934	1·029	0·3018	1·0226	0·4659	0·1641	0·195
2·9299	1·024	0·2519	0·8560	0·3975	0·1456	0·199
2·3586	1·019	0·2018	0·6877	0·3265	0·1247	0·200
1·7852	1·014	0·1520	0·5216	0·2541	0·1021	0·208
1·1984	1·0095	0·1016	0·3493	0·1755	0·0739	0·197
0·9020	1·0070	0·07626	0·2639	0·1350	0·0588	0·197
0·6023	1·0046	0·05078	0·1775	0·09257	0·0418	0·194
0·4542	1·0033	0·03824	0·1345	0·07081	0·0326	0·187
0·3017	1·0020	0·02538	0·0902	0·04794	0·0226	0·181
						Mittel 0·195

Lithiumchlorid (Jahn).

p	γ	c	Δ	c' nach (2)	$c_2 = c' - c$	$K = \frac{c_2^2}{2c - c'}$
1·2420	1·0095	0·2950	1·0377	0·4728	0·1778	0·270
1·0689	1·0082	0·2536	0·8876	0·4110	0·1574	0·258
0·8583	1·0066	0·2032	0·7093	0·3357	0·1325	0·248
0·6363	1·0048	0·1504	0·5232	0·2546	0·1042	0·235
0·4117	1·0031	0·09724	0·3431	0·1727	0·0754	0·261
0·3160	1·0023	0·07452	0·2648	0·1355	0·0610	0·276
0·2142	1·0015	0·05043	0·1794	0·09357	0·0431	0·255
0·1599	1·0011	0·03769	0·1351	0·07110	0·0334	0·261
						Mittel 0·258

In den beiden letzten Tabellen sind die Abweichungen der Zahlen K von den bezüglichen Mittelwerten fast durchweg äusserst gering.

Die angeführten Beispiele hätten leicht um eine Reihe anderer vermehrt werden können, welche zu gleich günstigen Ergebnissen führen.

Schliesslich möge noch darauf hingewiesen werden, dass die in den obigen Tabellen für Kaliumchlorid und Kaliumbromid verzeichneten

Ionenkonzentrationen c_2, für $c \overline{\gtrless} 0{\cdot}1$, fast genau mit den von Jahn auf ganz anderm Wege gefundenen Zahlen übereinstimmen [1]). Annähernd besteht eine solche Gleichheit der entsprechenden Zahlen auch für Natriumchlorid.

Nur bezüglich des Lithiumchlorids, für welches Jahn (für $c \overline{\gtrless} 0{\cdot}1$) zum Mittelwerte $K = 0{\cdot}148$ gelangt, während Gleichung (2) $K = 0{\cdot}258$ ergibt, weichen die von Jahn und mir berechneten Ionenkonzentrationen c_2 erheblich voneinander ab.

Aber gerade die mit Verwendung der letztern Konstanten berechneten Zahlen c_2 gehorchen mit sinkender Konzentration sehr rasch dem Gesetze von Arrhenius, was aus der folgenden Rechnung hervorgehen dürfte.

Berechnet man einerseits c_2 aus dem molekularen Leitvermögen μ nach der Formel:

$$c_2 = c\frac{\mu}{\mu_\infty}, \tag{3}$$

so kann man nach Jahn setzen $\mu_\infty = 95{\cdot}6$ (Leitvermögen einer 0·001-norm. Lithiumchloridlösung) und nach von v. Steinwehr innerhalb des Intervalls $c = 0{\cdot}1$ bis $c = 0{\cdot}01$: $\mu = 100{\cdot}54 - 39{\cdot}13\sqrt[3]{c}$.

Anderseits hat man nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung die Gleichung:

$$c_2 = -\frac{K}{2} + \sqrt{K\left(\frac{K}{4} + c\right)}, \tag{4}$$

worin $K = 0{\cdot}258$ ist.

Man erhält in dieser Weise

für	c =	0·0750	0·0500	0·0375	0·0250	0·0150	0·0100
nach (3)	c_2 =	0·0653	0·0446	0·0340	0·0231	0·0141	0·00955
„ (4)	c_2 =	0·0607	0·0428	0·0332	0·0230	0·0142	0·00964

Zieht man die grosse Präzision aller hier erlangten Rechnungsergebnisse in Betracht, so wird es wahrscheinlich, dass Gleichung (2):

$$c' = 0{\cdot}391\Delta + \frac{\Delta}{6{\cdot}67 + 4{\cdot}2\Delta + 9{\cdot}2\Delta^2 - 8{\cdot}4\Delta^3 + 3{\cdot}4\Delta^4}$$

für viele wässerige Lösungen als Näherungsformel zur Berechnung der Konzentration c' wird dienen können.

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 160 und 165 (1904).

Mainz, im Februar 1906.

Über
die Molekulargrössen einiger Salze in Pyridin.

Von

P. Walden und M. Centnerszwer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Vor kurzem hat Herr Schroeder in der Zeitschrift für anorganische Chemie eine Serie von Molekulargewichtsbestimmungen an mehrern in Pyridin gelösten Salzen veröffentlicht; indem dieser Forscher nach der ebullioskopischen Methode arbeitete, gelangte er bei bestimmten Salzen zu einem überraschenden und exzeptionellen Resultate: die untersuchten Quecksilbersalze [$HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $Hg(CN)_2$] wiesen fast in allen Fällen zu hohe Werte für die Molekulargrössen auf, sie waren demnach polymerisiert, — ausserdem trat jedoch [bei den Salzen $HgBr_2$, HgJ_2, $Hg(CN)_2$, $CuCl_2$, $FeCl_2$] anstatt einer Siedepunktserhöhung eine Siedepunktserniedrigung auf. Diese Tatsache steht nun inmitten der kaum übersehbaren Schar praktischer Daten, welche die ebullioskopische Methode bisher geliefert hat, ziemlich vereinzelt da, sie widerspricht auch der osmotischen Theorie.

Dieser Umstand liess eine Nachprüfung der Daten Schroeders als durchaus wünschenswert erscheinen. Daher unternahmen wir eine Wiederholung und Erweiterung der Messungen, besonders unter Mitberücksichtigung des Einflusses der Konzentration, welcher in den bisherigen Versuchen zu wenig oder garnicht beobachtet worden war.

Es sei hier vorausgenommen, dass es uns an keinem einzigen der von Schroeder gemessenen Salze gelungen ist, die von ihm angedeutete Erniedrigung des Siedepunktes zu konstatieren. Überhaupt entrollen die hier mitzuteilenden Zahlen ein wesentlich anderes Bild von dem ebullioskopischen Verhalten der salzhaltigen Pyridinlösungen, als es nach den frühern Arbeiten sich darbot.

1. Versuchsmaterial.

Das zum Lösen benutzte Pyridin war das reinste käufliche Präparat: „Pyridin Kahlbaum“; dasselbe wurde zweimal mit Ätzkali

behandelt und mehrfach unter Anwendung des Dephlegmators fraktioniert. Zu den Messungen gelangte die bei 115·0—115·3° übergehende Fraktion. — Es erwies sich aber als vorteilhaft, diese Fraktion nicht als Ganzes zu sammeln, sondern in einzelnen kleinen Portionen von sehr konstantem Kochpunkt aufzunehmen; ihre Aufbewahrung geschah im Exsikkator unter Abschluss des Tageslichtes.

Die zur Untersuchung gelangten Substanzen waren: a. Phenanthren, Diphenylamin und Benzil, welche eine Neubestimmung der Siedepunktskonstante des Pyridins ermöglichten, und b. die Salze, deren Molekulargrössen bestimmt werden sollten: Quecksilberchlorid, $HgCl_2$; Quecksilberbromid, $HgBr_2$; Quecksilberjodid, HgJ_2; Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, Quecksilberäthylchlorid, $HgCl(C_2H_5)$; das Doppelsalz $KHgJ_3$; Silbernitrat, $AgNO_3$; Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, und Eisenchlorid, $FeCl_3$.

2. Versuchsmethode.

Für die ebullioskopischen Messungen diente uns der Apparat von Beckmann mit Luftmantel[1]). Diese Anordnung erwies sich als äusserst zweckmässig: schon nach 10 Minuten wurde die Siedetemperatur erreicht, und nach 20 Minuten erwies sich der Kochpunkt als genügend konstant, d. h. die Schwankungen betrugen weniger als 0·01° pro 5 Minuten. Zur Illustration der Siedeverhältnisse seien zwei willkürlich herausgegriffene Zahlenreihen angeführt, um zugleich den abweichenden Angaben früherer Autoren[2]) entgegenzutreten.

Tabelle 1.

Siedetemperatur des Pyridins.

I. Zeit	I. Temperatur	II. Zeit	II. Temperatur
4h 18′	Anfang	4h 42′	Anfang
28	1·312°	52	1·440°
33	1·323	57	1·445
38	1·322	5 02	1·456
43	1·320	7	1·456
48	1·318	12	1·458
53	1·318	17	1·458
58	1·309		
5 03	1·313		
8	1·311		

Somit kann in Übereinstimmung mit Beckmann noch einmal betont werden, dass die genauesten Resultate bei raschem Arbeiten er-

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 245 (1896).

[2]) Rose Innes hat z. B. erst nach 24 Stunden eine konstante Siedetemperatur des Pyridins erhalten.

halten werden, da die Hauptstörungen durch Änderungen des Atmosphärendruckes hervorgerufen werden. Hat sich der Siedepunkt eingestellt, so erfordert eine Serie aus fünf einzelnen Messungen nicht mehr Zeit als 15 bis 20 Minuten. Der durch Druckänderung hervorgerufene Fehler wird in ungünstigen Fällen nicht mehr als 0·01° betragen.

Immerhin ist es im Hinblick auf verdünntere Lösungen wünschenswert, den Fehler etwas zu verkleinern. Dieses gelingt durch Aufstellen eines zweiten Apparats, in welchem reines Lösungsmittel kocht[1]). Hat man es erreicht, dass die Temperatur in beiden einen parallelen Gang aufweist, so beginnt man mit der Auflösung der Pastillen und hat nur an jedem Resultat die am andern Apparat konstatierte Verschiebung der Siedetemperatur des Lösungsmittels als Korrektur anzubringen.

Beispiel.

Tabelle 2.

Vergleich zweier Parallelversuche.

Zeit	I. Thermometer in reinem Pyridin	II. Thermometer in Lösungen von $AgNO_3$ in Pyridin	Δ	Δ korr.
10h 50′	0·956°	1·581°	—	—
55	0·948	1·859	0·278°	0·286
11 00	0·948	2·139	0·558	0·566
05	0·947	2·450	0·869	0·878
10	0·945	2·925	1·344	1·355
15	0·943	3·352	1·771	1·784
20	0·943	3·810	2·229	2·242

Als Füllmaterial sind sowohl Platintetraeder wie auch Granaten angewandt worden, und zwar mit gleichem Erfolg. Durch Eintragen der Resultate in ein Koordinatennetz überzeugt man sich leicht, ob Überhitzung vorhanden war oder nicht.

3. Die Siedekonstante

des Pyridins ist mehrfach bestimmt worden. Eine Zusammenstellung der Resultate liefert folgende Tabelle.

Tabelle 3.

Zusammenstellung der K-Werte für Pyridin.

Verfasser	Jahr	K	Methode
Werner und *Schmujlow*	1897	30·07	ebullioskopisch
Rosenheim und *Woge*	1897	30·7	ebullioskopisch
Louguinine	1899	29·47	kalorimetrisch

[1]) Dieses Prinzip, von Walden schon 1895 praktisch erprobt, ist von Smits (diese Zeitschr. **39**, 407. 1901) angewandt und beschrieben worden.

Verfasser	Jahr	K	Methode
Speransky und *Goldberg*	1900	28·14	ebullioskopisch
Ross Innes	1901	29·5	ebullioskopisch
Kahlenberg	1901	28·8	kalorimetrisch
Constam und *White*	1903	28·4	kalorimetrisch
Schroeder	1905	28·5	ebullioskopisch

Im Hinblick auf diese Diskrepanz der Werte für die Siedekonstante ($K = 28{\cdot}1$ bis $30{\cdot}7$) wurden eigene Versuche zur Neubestimmung dieser Grösse ausgeführt.

Bezeichnungen.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten:

p die in 100 g Lösungsmittel befindliche Substanzmenge in Grammen,
Δ die beobachtete Siedepunktserhöhung in Celsiusgraden,
M das daraus sich ergebende Molekulargewicht,
K die auf 100 g Pyridin bezogene Siedekonstante,
v Anzahl Liter des Pyridins, in denen ein Mol der gelösten Substanz enthalten ist, und

$$i = \frac{\text{Theoretisches Molekulargewicht}}{\text{Gefundenes Molekulargewicht } M}.$$

Tabelle 4.

Versuche zur Bestimmung der Siedekonstante des Pyridins.

Gelöste Substanz	p	Δ	K	Mittelwert von K
Phenanthren,	1·80	0·267°	26·4	
zweimal aus Alkohol	3·88	0·571	26·2	
umkristallisiert,	6·23	0·932	26·6	
Schmelzp. 102—104°	7·74	1·161	26·7	26·5
	1·81	0·270°	26·5	
	3·36	0·502	26·6	
	4·92	0·731	26·4	
	6·37	0·940	26·3	
	7·48	1·107	26·4	26·4
Diphenylamin,	2·18	0·373°	28·9	
aus Alkohol	4·52	0·765	28·6	
umkristallisiert,	6·41	1·075	28·4	
Schmelzp. 53°	8·17	1·362	28·2	
	10·01	1·670	28·2	28·5
	1·96	0·349°	30·1	
	3·88	0·650	28·3	
	5·88	0·975	28·0	
	7·66	1·274	28·1	
	9·53	1·586	28·1	28·5

Gelöste Substanz	p	Δ	K	Mittelwert von K
Benzil,	2·17	0·261°	25·2	
Schmelzp. 93·1°	3·61	0·451	26·2	
	5·02	0·639	26·7	
	6·29	0·794	26·5	
	7·74	0·991	26·9	26·3
	1·76	0·223°	26·6	
	2·96	0·360	25·5	
	4·16	0·524	26·5	
	5·31	0·664	26·2	
	6·28	0·798	26·7	26·3
				$K = 27·1$

Die molekulare Siedepunktserhöhung des Phenanthrens und des Benzils ist etwas kleiner als der aus der Verdampfungswärme berechnete Wert und auch kleiner als die von den frühern Autoren erhaltenen Konstanten.

Die Siedekonstante K ist gegen Beimengungen sehr empfindlich. Durch einen Versuch ist festgestellt worden, dass die Konstante K für Pyridin, dem 0·74 % Wasser hinzugefügt worden, nur 20·5 beträgt. Hingegen führte eine andere Versuchsreihe, welche mit einer höhern Fraktion des gewöhnlichen Pyridins (Siedepunkt 115·5—115·7°) angestellt war, zu einem höhern Wert für K. Dieses zeigen die folgenden Zahlen, welche sich auf Lösungen von Phenanthren beziehen.

p =	1·73	3·47	5·14	6·73
K =	28·2	28·2	28·2	28·0

Somit erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass die zwischen einzelnen Autoren bestehenden Differenzen in bezug auf den Wert der Siedekonstante in einer Verschiedenheit der angewandten Pyridinpräparate ihren Grund haben[1].

Den weitern Berechnungen ist der empirisch gefundene Mittelwert: $K = 27·1$ zugrunde gelegt worden.

4. Die Molekulargrössen der Quecksilbersalze.

Tabelle 5.

Quecksilberchlorid. $HgCl_2 = 271·2$

p	Δ	M	i
A. Verdünnte Lösungen.			
1·66	0·162	278	0·98
2·72	0·271	272	1·00
3·92	0·396	268	1·01
5·55	0·559	269	1·01
6·85	0·691	268	1·01

[1]) Vgl. auch die soeben erschienene Publikation von Beckmann, Diese Zeitschrift 53, 141 (1905).

p	Δ	M	i
0·68	0·064	(288)	(0·94)
1·48	0·147	273	0·99
2·52	0·258	265	1·02
3·46	0·348	269	1·01
4·52	0·465	264	1·03
B. Konzentriertere Lösungen.			
4·80	0·486	268	1·01
9·53	0·990	261	1·04
13·7	1·426	260	1·04
18·6	2·032	248	1·09
23·0	2·580	241	1·12
4·73	0·492	261	1·04
9·31	0·970	260	1·04
14·5	1·567	250	1·08
18·8	2·076	245	1·11
23·0	2·607	239	1·13

Das Molekulargewicht des Quecksilberchlorids ist in verdünnten Lösungen konstant und normal; in konzentriertern Lösungen ist es kleiner und nimmt stetig mit steigender Konzentration ab.

Schroeder untersuchte das Konzentrationsintervall $p = 0·2$ bis 5 und fand im Gegensatz zu uns das Molekulargewicht höher als normal, im Mittel 287, $i = 0·94$.

Tabelle 6.

Quecksilberbromid[1]). $HgBr_2 = 360·2$.

p	Δ	M	i
3·91	0·286	371	0·97
8·73	0·637	371	0·97
12·91	0·958	365	0·99
16·81	1·285	355	1·02
21·01	1·647	346	1·04
4·12	0·308	362	0·99
7·87	0·594	359	1·00
11·50	0·873	357	1·01
15·12	1·180	347	1·04
18·65	1·468	344	1·05

Das Molekulargewicht des Quecksilberbromids ist in verdünnten Lösungen nahezu normal; es sinkt deutlich mit steigender Konzentration.

Schroeder sagt in bezug auf dieses Salz: „Die Bestimmungen des Molekulargewichts von Quecksilberbromid in Pyridin geben durchweg zu hohe Werte. Auch wurde wiederholt beobachtet, dass nach Zugabe

[1]) Aus Alkohol umkristallisiert und getrocknet.

neuer Mengen Substanz überhaupt keine Erhöhung des Siedepunktes eintrat, sondern die Temperatur sank. Daraus kann geschlossen werden, dass molekulare Zusammenlagerung von Pyridin mit dem Lösungsmittel[1]) stattgefunden hat."

Als Mittel aus seinen stark differierenden Zahlen gibt Schroeder für M die Zahl 418 an.

Tabelle 7.

Quecksilberjodid[2]). $HgJ_2 = 454.0$.

p	$\varDelta$	M	i
4·45	0·267	452	1·00
8·55	0·522	444	1·02
13·10	0·810	438	1·03
17·75	1·104	435	1·04
22·66	1·428	430	1·05
2·26	0·140	(437)	(1·04)
5·61	0·341	446	1·02
8·36	0·509	445	1·02
11·66	0·712	444	1·02
15·12	0·928	442	1·03

Das Molekulargewicht ist bei der äussersten Verdünnung normal und nimmt mit steigender Konzentration sehr langsam ab.

Werner und Schmujlow fanden bedeutend kleinere Molekulargrössen, im Mittel 308, also $i = 1.48$, während Schroeder gleichfalls nahezu normale Werte fand, wobei jedoch „aus einer ganzen Anzahl von Beobachtungen das Molekulargewicht überhaupt nicht berechnet werden konnte, da das Thermometer keinen konstanten Siedepunkt anzeigte, sondern oft unregelmässig auf- und abschwankte, und manchmal sogar „Siedepunktserniedrigung" eintrat".

Tabelle 8.

Quecksilbercyanid[3]). $Hg(CN)_2 = 252.4$.

p	$\varDelta$	M	i
3·18	0·350	246	1·03
6·58	0·749	238	1·06
10·41	1·208	233	1·08

[1]) Wahrscheinlich ein Druckfehler; es sollte heissen: „mit dem gelösten Salz"; aber auch in dieser Fassung ist diese „Erklärung" ganz unbegründet, da die entstandene Verbindung — falls sie nicht selbst flüchtig ist — den Siedepunkt trotzdem erhöhen muss.

[2]) Das Salz wurde für die erste Versuchsserie aus Äthylalkohol, für die zweite aus Methylenjodid (Retgers, Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 252. 1893) umkristallisiert, mit Benzol gut ausgewaschen und getrocknet.

[3]) Aus Alkohol umkristallisiert.

p	Δ	M	i
13·66	1·628	227	1·11
16·64	2·038	221	1·14
2·53	0·269	255	0·99
5·21	0·576	245	1·03
7·91	0·919	233	1·08
10·23	1·208	230	1·10
12·98	1·562	225	1·12

Das Molekulargewicht des Quecksilbercyanids ist in verdünnter Lösung normal, in konzentrierter kleiner, als das normale.

Die Angaben früherer Autoren über dieses Salz sind ganz verschieden. Werner und Schmujlow finden, dass das Molekulargewicht beträchtlich kleiner ist als das normale ($M = 209—235$), hingegen gibt Schroeder zu hohe Molekulargewichte an (im Mittel: $M = 282$). „Auch bei diesen Versuchen wurde beobachtet, dass nach Zusatz des Quecksilbercyanids die Temperatur unter den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels sank."

Tabelle 9.

Quecksilberäthylchlorid. $Hg(C_2H_5)Cl = 264·8$.

p	Δ	M	i
1·94	0·201	262	1·01
4·47	0·440	275	0·96
6·82	0·701	264	1·01
10·01	1·013	268	0·99
13·25	1·360	264	1·00
2·10	0·214	266	0·99
4·75	0·470	274	0·97
7·71	0·776	260	0·98
10·81	1·088	269	0·98
14·94	1·507	268	0·99
			$i = 0·99$

Dieses Salz wurde hinzugezogen, um zu sehen, welchen Einfluss der Ersatz eines negativen Halogenatoms durch die positive Alkylgruppe auf das Verhalten der Quecksilbersalze in Pyridin ausübt.

Im Gegensatz zu den „echten" Quecksilbersalzen verhält sich das Quecksilberäthylchlorid wie ein Nichtelektrolyt. Seine Molekulargrösse ist unveränderlich und fällt mit dem Formelgewicht zusammen.

5. Kaliumquecksilberjodid.

Das käufliche Doppelsalz wurde in kochendem Gemisch von Benzol und Aceton gelöst und die filtrierte Lösung langsam bei Zimmertemperatur verdampft. Es bilden sich zwei Schichten; aus der untern tiefrot gefärbten Schicht scheiden sich ausgezeichnete strohgelbe Prismen ab.

Sie wurden bei Zimmertemperatur getrocknet und analysiert.

Eine gewogene Menge der Doppelverbindung wurde im Platintiegel vorsichtig mit Schwefelsäure abgeraucht und geglüht. Aus dem nachgebliebenen K_2SO_4 wurde der Gehalt der Doppelverbindung an Kalium ermittelt.

Analyse:

K gefunden:	I.	6·22 %	*K* berechnet aus $KHgJ_3$:
	II.	6·10 %	
	Mittel	6·16 %	6·31 %

Die erhaltenen Kristalle zerfielen bei Berührung mit Wasser unter Abscheidung von rotem Quecksilberjodid. Sie schmolzen bei 117° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Die Versuche, das Molekulargewicht des Doppelsalzes zu bestimmen, führten zu einem überraschenden Ergebnis. Nach Zusatz des Doppelsalzes zu siedendem Pyridin trat regelmässig eine Erniedrigung des Siedepunktes ein. Dabei war die Einstellung sehr scharf. Die Erniedrigung steigerte sich regelmässig bei folgenden Zusätzen des Salzes. Folgende Tabelle mag zur Illustration dienen.

Tabelle 10.

$KHgJ_3$ = 620·0.

I. *p*	I. *Δ*	II. *p*	II. *Δ*
2·75	— 0·160	1·13	— 0·072
4·76	— 0·275	2·84	— 0·176
7·52	— 0·391	4·13	— 0·935
10·48	— 0·493	5·43	— 0·296
14·55	— 0·588	7·16	— 0·360

Die Erniedrigung des Siedepunkts wächst langsamer als die Konzentration.

Zur Kontrolle dieser seltsamen Erscheinung wurde aus reinem, trockenem Kaliumjodid und reinem, trockenem Quecksilberjodid ein künstliches Gemisch von der durch die Formel: $KHgJ_3$ verlangten Zusammensetzung zubereitet und ebullioskopisch untersucht. Die Resultate finden sich in der Tabelle 11 wieder:

Tabelle 11.

Synthetisches Gemisch von der Formel: $KHgJ_3$. M = 620.

p	*Δ*	*M*	*i*
2·03	0·110	500	1·24
5·36	0·270	538	1·15
8·49	0·427	539	1·15
12·47	0·605	558	1·11
16·93	0·852	538	1·15

Die Lösungen stossen heftig beim Kochen; sie sind intensiv gelb gefärbt. Aus konzentrierten Lösungen scheidet sich beim Kochen ein gelbes Pulver ab, wobei der Siedepunkt langsam sinkt.

Der Siedepunkt des Pyridins wird durch die Zugabe des synthetischen Gemisches in normaler Weise erhöht. Das aus der Siedepunktserhöhung berechnete Molekulargewicht ist etwas kleiner, als das der Formel: $KHgJ_3$ entsprechende, zum Beweis, dass ein Teil der Verbindung in ihre Komponenten zerfallen ist; in konzentrierten Lösungen, tritt ja auch der Zerfall in sichtbarer Weise auf.

Den Schlüssel zur Auflösung des Widerspruchs im Verhalten beider Präparate lieferten die Angaben von Pawlow[1]). Danach kristallisiert die zuerst von Bonsdorff dargestellte Verbindung $KHgJ_3$ mit einem Molekül Wasser. Auch sonstige Angaben über dieses Doppelsalz stimmten mit den Eigenschaften des hier angewandten Präparates überein. In der Tat verlor das Präparat beim längern Erwärmen auf 98° über 1 % an seinem Gewicht. Es liess sich jedoch nicht bis zur Gewichtskonstanz trocknen, weil zusammen mit Wasserdampf auch etwas Quecksilberjodid verdampfte.

Wiewohl nun die von der Formel verlangte Wassermenge nicht mehr als 2·82 % des Gesamtgewichts der Verbindung: $KHgJ_3.H_2O$ beträgt, so wird man doch die dadurch bewirkte enorme Erniedrigung des Siedepunktes von Pyridin nicht für unwahrscheinlich halten, wenn man sich den Verlauf der Dampfdruckkurve der Gemische von Pyridin mit Wasser vergegenwärtigt.

Zawidzki[2]) gibt in seiner Arbeit: „Über Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische", an, dass ein Zusatz von 10·8 Mol.-% Wasser den Dampfdruck des Pyridins von 238·9 mm auf 312·9 mm erhöht.

Das Hydrat der Verbindung $KHgJ_3$ bildet somit ein prägnantes Beispiel für den grossen Einfluss, den ein Feuchtigkeitsgehalt der angewandten Salze auf die Resultate ebullioskopische Bestimmungen in Pyridin ausüben kann.

Zur Illustration dieser Tatsache sei noch folgender Versuch beschrieben:

Zu 13·5 g Pyridin, deren Siedetemperatur = 1·24° war, wurden 0·06 g Wasser hinzugefügt. Sofort sank der Quecksilberfaden unter den Nullpunkt. Dann wurden sukzessive Pastillen des künstlichen Gemisches von ($KJ + HgJ_2$) eingeführt. Erst als die Menge des letztern 3·58 g betrug, stieg der Siedepunkt auf 1·25°, also auf diejenige Temperatur, bei der das reine Lösungsmittel kochte.

---

[1]) Journ. d. russ.-chem. Ges. **32**, 732 (1900). Daselbst findet der Leser die Zusammenstellung der ältern Arbeiten von Bonsdorff, Berthemot, Boullay u. a. Die Angabe von Pawlow, die von ihm dargestellte Verbindung sei äusserst zerfliesslich, konnte nicht bestätigt werden.

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 153 und 196, Fig. 24 (1900); vgl. auch Goldschmidt und Constam, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2976 (1883).

6. Andere Salze.

Der Vollständigkeit halber sind noch einige andere Salze hinzugezogen worden.

Tabelle 12.

Silbernitrat, $AgNO_3 = 169{\cdot}97$.

p	Δ	M	i
2·37	0·330	194	0·87
4·23	0·550	208	0·81
8·99	1·082	225	0·75
12·30	1·480	225	0·75
14·90	1·831	222	0·77
19·65	2·508	212	0·79
1·65	0·278	161	1·06
4·43	0·558	215	0·79
7·19	0·869	224	0·76
11·14	1·344	224	0·76
14·45	1·771	221	0·77
17·68	2·229	215	0·79

Der eigentümliche Gang der Molekulargrössen des Silbernitrats könnte vom rein chemischen Standpunkt etwa durch eine Einwirkung des Lösungsmittels auf das Salz erklärt werden (Reduktion), namentlich wenn man die Temperatur (ca. 116°) mitberücksichtigt. Jedoch muss dieser Faktor ausgeschaltet werden: die letzte Lösung ($p = 17{\cdot}68$) wurde eine ganze Stunde hindurch im Sieden erhalten, wobei jedoch keine Änderung des Δ-Wertes konstatiert werden konnte; eine chemische Zersetzung tritt demnach unter den Versuchsbedingungen nicht ein.

Die Messungsergebnisse zeigen also, dass das Silbernitrat in verdünnter Lösung ein normales Molekulargewicht besitzt; mit steigender Konzentration nimmt aber die Molekulargrösse zu, erreicht bei dem Wert $M = 225$ ein Maximum und fällt alsdann mit weiter zunehmender Konzentration.

Die Widersprüche zwischen den Resultaten früherer Autoren finden im Lichte dieser Tatsache ihre Erklärung.

Werner und Schmujlow, welche in verdünnten Lösungen gearbeitet haben ($p = 0{\cdot}9$ bis $3{\cdot}4\,\%$), fanden normale Molekulargewichte (Mittel: 165).

Speranski und Goldberg finden in dem Konzentrationsintervall: 3·1—13·7% das Molekulargewicht 209; Schroeder fand in dem Intervall: $p = 1{\cdot}7\,\%$ bis $p = 7{\cdot}2\,\%$ das mittlere Molekulargewicht 204, wobei letzteres mit steigender Konzentration stetig zunahm.

Tabelle 13.

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$ = 257·1.

p	Δ	M	i
0·71	0·061	315	0·82
1·45	0·112	351	0·73

Das Salz erwies sich als schwer löslich, weshalb nur zwei Bestimmungen ausgeführt wurden, deren Resultate von einer weitgehenden Polymerisation dieses Salzes zeugen.

Tabelle 14.

Eisenchlorid (sublimiert), $FeCl_3$ = 162·35.

p	Δ	M	i
2·63	0·550	130	1·25
4·57	0·889	139	1·16
8·07	1·495	146	1·11
10·07	1·822	150	1·08
13·75	2·479	150	1·08

Die Lösungen sind tiefbraun gefärbt. In der Kälte findet eine Abscheidung wohlausgebildeter roter Kristalle statt.

In Bestätigung der Resultate von Werner und Schmujlow, welche $M = 147$ fanden, gelangen wir zu Daten, welche dartun, dass dem Ferrichlorid in Pyridinlösung keinesfalls die Molekulargrösse Fe_2Cl_6 zugeschrieben werden darf: die empirischen Werte liegen der einfachen Formel $FeCl_3$ nahe und stimmen überein mit den Messungsergebnissen von P. Th. Müller (1894), sowie von Beckmann (1903), die ebenfalls in Äther und Alkohol praktisch die einfache Molekulargrösse $FeCl_3$ konstatieren konnten.

Die starke Verschiebung der i-Werte mit der Konzentration kann schwerlich auf das Konto der elektrolytischen Dissociation gesetzt werden. Näher liegt es, an eine chemische Wechselwirkung beider Lösungsgenossen zu denken. Hierauf weist die Bildung jener roten Kristalle hin; es spricht für diese Annahme auch der eigentümliche Rückgang der μ-Werte mit der Verdünnung (siehe Tabelle 16), und die leichte Hydrolysierbarkeit des Ferrichlorids in Wasser lässt es als überaus wahrscheinlich erscheinen, dass im vorliegenden Fall, bei der Siedetemperatur des Pyridins, letzteres eine „Hydrolyse" des Salzes herbeiführt. Als auf ein Analogon könnte auf die unlängst mitgeteilten interessanten Versuche von Bruni[1]) hingewiesen werden, welche die „Hydrolyse" des Körpers $SbCl_3$ durch Acetamid und Formamid dartun.

[1]) Bruni und Manuelli, Z. f. Elektroch. 11, 554 (1905).

Es wurde auch versucht, die Molekulargrösse des Jodkaliums, KJ, in Pyridin zu ermitteln, umso mehr als von diesem Elektrolyten genaue Leitfähigkeitswerte, Dissociationsgrade in der Literatur vorliegen. Die Untersuchung musste aber unterbleiben, da die Löslichkeit des Salzes sich als zu gering erwies, um ebullioskopisch geeignete Konzentrationen herzustellen.

7. Zusammenfassung der i-Werte.

Um einen Überblick über die bisher abgehandelten Salze zu gewinnen, sowie um den Einfluss der Konzentration auf die Molekulargrössen, bzw. auf die i-Werte zu veranschaulichen, sind die ebullioskopischen Ergebnisse umgerechnet worden, indem wir die i-Werte auf die Anzahl Liter v bezogen, in denen 1 Mol des entsprechenden Salzes gelöst ist. Es ist:

$$v = \frac{M.100}{d.1000\,p} = \frac{M}{9{\cdot}89\,p}.$$

Für das spezifische Gewicht d des Pyridins wurde die von Constam und White bei 15° gefundene Zahl $d = 0{\cdot}989$ angenommen.

Zur Illustration der in Pyridinlösungen vorhandenen elektrolytischen Dissociationsverhältnisse und zum Vergleich der ebullioskopisch ermittelten i-Werte mit den elektrolytisch sich ableitenden sind in der Tabelle 16 einige Leitfähigkeitsangaben nach Lincoln und v. Laszczynski angeführt; ihnen schliessen sich eigene Messungen an.

Tabelle 15.

	$v =$ 1	2	4	8	16	32
1. $HgCl_2$ $i =$	1·14	1·07	1·03	1·01	1·00	
2. $HgBr_2$	1·08	1·04	0·99	0·98		
3. HgJ_2	1·06	1·05	1·03	1·01	1·00	
4. $Hg(CN)_2$	1·15	1·11	1·05	1·01	0·99	
5. $Hg(C_2H_5)Cl$	0·99	0·99	0·99	0·99	0·99	
6. $KHgJ_3$		1·13	1·13	1·15	1·18	1·25
7. $AgNO_3$	0·77	0·75	0·79	0·91		
8. $N(C_2H_5)_4J$					0·73	0·82

Tabelle 16.

HgJ_2 (25°)	$v =$	21·8	93·6	200·1	*Lincoln*[1])
	$\mu =$	0·35	1·39	2·70	

[1]) Elektrische Leitfähigkeitsmessungen in Pyridinlösungen sind durchgeführt worden von folgenden Forschern:

Lincoln, Journ. of phys. Chem. **3**, 469 (1899).

v. Laszczynski und v. Gorski, Z. f. Elektrochem. **4**, 290 (1897).

Ley, Diese Zeitschr. **22**, 83 (1897); Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1169 (1904); **38**, 974 (1905).

$AgNO_3$	(25°)	v =	7·55	10·7	17·7	25·5	∞	*Lincoln*[1])
		μ =	24·1	24·9	25·8	26·9	< 40	
$FeCl_3$	(25°)	v =	6·06	15·02	24·56	42·18		*Lincoln*[1])
		μ =	7·96	7·52	6·85	6·82		
KJ	(18°)	v =	178·5	357·0	714·0	∞		*v. Laszczynski II. v. Gorski*[1])
		μ =	22·0	26·2	30·7	42·8		
NH_4J	(18°)	v =	79·0	158·0	316	∞		
		μ =	16·7	20·8	25·7	45·9		

Eigene Messungen[2]):

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$.

v =	100	200	400	800	1600	3200	∞
λ =	27·0	33·0	39·3	46·1	54·1	60·8	78·5
α =	0·34	0·42	0·50	0·59	0·69	0·77	1·00

$Hg(C_2H_5)Cl$. $t = 25°$.

v =	4	8	16	32
λ =	0·017	0·016	0·015	0·014

8. Diskussion.

Unsere ebullioskopischen Messungen liefern nun ein Bild, das im allgemeinen als eigenartig und unerwartet mannigfaltig bezeichnet werden muss. Zu allererst ergibt sich, dass man selbst für schlechte Elektrolyte in Pyridinlösungen kein bestimmtes Molekulargewicht erhalten, dass also von einem Molekulargewicht der Salze in diesem Solvens nur bedingt gesprochen werden kann, insofern man genau definierte Konzentrationen im Auge hat. Diese enorme Rolle der Konzentrationen erklärt auch zum Teil die abweichenden Resultate, zu welchen sowohl ein und derselbe Forscher, als auch die verschiedenen Autoren untereinander gelangt sind.

Als ein weiteres Moment tritt die Beeinflussung der Messungsergebnisse durch Verunreinigungen, namentlich durch Wasser entgegen. An Pyridinproben, zu welchen geringe Wassermengen zugesetzt wurden, liess sich die Verschiebung der Siedekonstante anschaulich dartun; an dem Beispiel der Verbindung $KHgJ_3.H_2O$ liess sich weiter nachweisen, wie bereits durch geringe Wassermengen die Siedepunktserhöhung völlig verwischt, ja sogar eine Erniedrigung des Siedepunktes hervorgerufen werden kann.

Eine Betrachtung der tabellarischen Werte (Tabelle 15) und der graphischen Darstellung derselben (Fig. 1) zeigt uns ferner das ganz

---

[1]) Siehe Anm. [1]) auf vorige Seite.

[2]) In reziproken Ohm und mit Abzug der Eigenleitfähigkeit des Pyridins ($\varkappa_{25} = 2·6·10^{-7}$).

verschiedene Verhalten der einzelnen Salztypen. Deutlich lassen sich zwei Gruppen unterscheiden:

I. die schlechten Elektrolyte: $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $Hg(CN)_2$, $[Hg(C_2H_5)Cl]$, und

II. die starken Elektrolyte: $AgNO_3$ und $N(C_2H_5)_4J$.

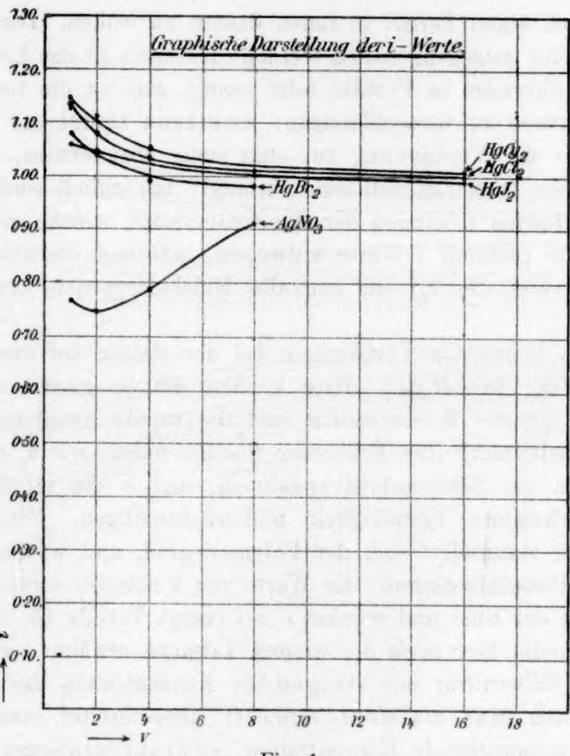


Fig. 1.

Die erste Gruppe umfasst die Quecksilbersalze, für diese ist ausnahmslos das Molekulargewicht in konzentrierten Lösungen kleiner als das normale:

im Mittel:					
	$v =$	1	2	8	16
	$i =$	1·11	1·07	1·01	1·00

Die zweite Gruppe enthält die binären Elektrolyte, deren Molekulargewichte durchweg grösser, deren i-Werte kleiner sind, als $i = 1$:

z. B. $AgNO_3$:	$v =$	1	2	8
	$i =$	0·77	0·75	0·91
$N(C_2H_5)_4J$:	$v =$	16	32	
	$i =$	0·73	0·82	

Beide Gruppen von Salzen haben jedoch das gemeinschaftliche, dass mit zunehmender Verdünnung das Molekulargewicht dem Normalwert zustrebt.

Da nun das Pyridin ein erhebliches elektrolytisches Dissociationsvermögen besitzt (vergl. Tabelle 16), so könnte zu allererst daran gedacht werden, die Anomalien der eben besprochenen Salze in Pyridinlösung durch einen Zerfall in Ionen deuten zu wollen. Dem muss jedoch folgendes entgegengehalten werden: Erstens ist das Leitvermögen der Quecksilbersalze in Pyridin sehr gering, also ist die Ionenkonzentration praktisch zu vernachlässigen; zweitens nimmt das Molekulargewicht mit der Verdünnung zu, statt stetig abzunehmen, wie es die elektrolytische Dissociationstheorie verlangt: tatsächlich sind es gerade die konzentrierten Lösungen der Quecksilbersalze, welche die kleinsten M- und die grössten i-Werte aufweisen, während die verdünntesten Lösungen (vergl. $HgCl_2$) ein normales Molekulargewicht und $i = 1{\cdot}0$ besitzen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Salzen der zweiten Kategorie [$AgNO_3$, $N(C_2H_5)_4J$]. Hier können die zu grossen Molekulargrössen in grosser Konzentration und die rapide Abnahme derselben mit der Verdünnung ihre Erklärung finden, indem wir a. eine Polymerisation der Salzmolekeln annehmen, und b. die tatsächlich vorhandene erhebliche Leitfähigkeit mitberücksichtigen. Mit steigender Verdünnung vermindert sich der Polymeriegrad, und wächst der elektrolytische Dissociationsgrad: die Werte von i nehmen schnell zu, bzw. nähern sich der Eins und werden $i > 1$ (vergl. Tabelle 15, Nr. 6, 7, 8). Allerdings muss hier noch die weitere Tatsache erwähnt werden, dass z. B. beim Silbernitrat mit steigender Konzentration das Molekulargewicht einen Maximalwert erreicht; überschreitet man die dem Maximum entsprechende Konzentration, so sinkt wiederum das Molekulargewicht, ähnlich wie das bei den Salzen der ersten Gruppe der Fall war.

Dieses Verhalten der Pyridinsalzlösungen steht nicht vereinzelt da: das Gesamtbild ist demjenigen ähnlich, welches wir seinerzeit (1901) bei der Untersuchung der Molekulargrössen der Salze in flüssigem Schwefeldioxyd konstatiert hatten, und diese Analogie springt wohl am meisten in die Augen beim Vergleich der Fig. 1 mit der analogen Kurvenschar (Fig. 2), welche bei der Untersuchung in SO_2 erhalten wurde und vergleichshalber nochmals hierhergesetzt worden ist.

Auch dort hatte sich ausnahmslos ergeben, dass „die i-Werte für diejenigen Salze, welche grössere Molekulargewichte als die normalen

besitzen, mit der Verdünnung steigen, während sie bei den andern (welche den Forderungen der Dissociationstheorie sich scheinbar fügen) mit fortschreitender Verdünnung abnehmen; in beiden Gruppen streben die i-Werte dem Werte 1 zu".

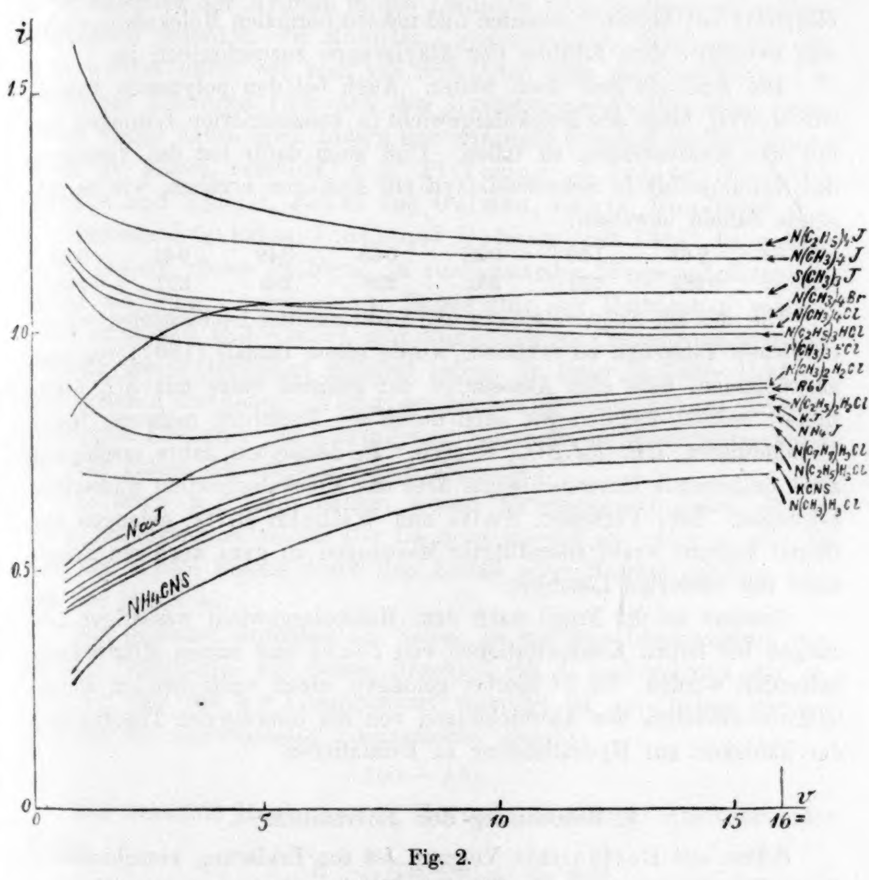


Fig. 2.

i-Werte in SO_2.

Es hatte sich des weitern damals erwiesen, dass man es in der Hand hat, ein Salz aus der ersten Kategorie in die zweite überzuführen, indem man z. B. den Wasserstoff der Ammoniumgruppe durch Alkyl ersetzt. Dieses bewies zur Genüge, dass zwischen den beiden Kategorien nur ein gradueller Unterschied und keine Verschiedenheit der Art existiert.

Das gleiche ergibt sich auch hier. Denn am steilsten ist der Anstieg der i-Werte beim Quecksilbercyanid, während die andern Queck-

silbersalze sich in die Reihenfolge:

$$HgCl_2—HgBr_2—HgJ_2—Hg(C_2H_5)Cl$$

einordnen. Das Quecksilberäthylchlorid steht somit an der Grenze zwischen den beiden Gruppen: es verhält sich ähnlich wie ein Nichtelektrolyt mit seinem konstanten und nahezu normalen Molekulargewicht, was zweifellos dem Einfluss der Alkylgruppe zuzuschreiben ist.

Die Analogie geht noch weiter. Auch bei den polymeren Salzen, wie $AgNO_3$, fängt das Molekulargewicht in konzentrierten Lösungen an, mit der Konzentration zu fallen. Und auch dafür hat das Verhalten des Kaliumjodids in Schwefeldioxyd ein Analogon ergeben, wie es folgende Zahlen beweisen:

v =	2·69	1·36	0·88	0·63	0·49	0·41	0·33
M =	282	331	352	288	289	222	169

Um die am Schwefeldioxyd als Lösungsmittel beobachteten eigentümlichen Tatsachen zu erklären, wurde schon damals (1901) von uns angenommen, dass eine Association der gelösten Salze mit SO_2 stattfindet: solches konnten wir auch durch die Isolierung mehrerer fester Verbindungen, z. B. $KJ.SO_2$, belegen. In demselben Jahre erschienen zwei umfassende Untersuchungen über das Molekulargewicht wässeriger Lösungen. Ihre Verfasser: Smits und Wilhelm Biltz, gelangen auf Grund äusserst exakt ausgeführter Messungen zu ganz analogen Resultaten für wässerige Lösungen.

Seitdem ist die Frage nach dem Molekulargewicht wässeriger Lösungen bei hohen Konzentrationen von Jones und seinen Mitarbeitern behandelt worden. Es ist hierbei gelungen, einen weitgehenden Parallelismus zwischen den Abweichungen von der osmotischen Theorie und der Fähigkeit zur Hydratbildung zu konstatieren.

9. Berechnung der „Solvatation"[1]).

Schon seit Berthollets Vorgang ist zur Erklärung verschiedener Anomalien der wässerigen und nichtwässerigen Lösungen eine Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel angenommen worden. Doch erst in neuerer Zeit sind Versuche unternommen worden, diese Annahme auch rechnerisch zu verfolgen, und jene Verbindungen zu präzisieren. Wir erinnern nur an Rüdorff (seit 1861), der aus den kryoskopischen Daten unter Berücksichtigung der Abweichungen vom normalen Verhalten die Anzahl der mit dem Salz verbundenen Wasser-

---

[1]) Unter diesen Namen seien — nach dem Vorgang von Th. W. Richards — die der Hydratation analogen Vorgänge zusammengefasst.

molekeln ermitteln wollte; wir verweisen auf Mendelejeff (seit 1865), welcher aus der Änderung des spezifischen Gewichtes mit dem Prozentgehalt p, also an der Hand des Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$ die Zusammensetzung der Hydrate in den Lösungen zu bestimmen unternahm; schliesslich gedenken wir Raoults Untersuchungen, durch welche gezeigt werden sollte, wie man aus den Daten über die Dampftension wässeriger Lösungen rückwärts den Hydratationsgrad berechnen kann. Neben diesen haben noch andere hervorragende Forscher die vorliegende Frage zu klären versucht, z. B. Pickering, J. Traube, W. Biltz, Morgan und Kanolt, Jones und Getman, Lewis, Bousfield.

Insbesondere haben Jones und Getman (seit 1904) die quantitative Lösung dieses Problems in verdienstvoller Weise aufgenommen, indem sie eine Grundlage zur Berechnung der Hydratation gelöster Salze aufgestellt und eigenes, sehr umfangreiches Tatsachenmaterial zur Prüfung dieser Grundlage geliefert haben. In ihrer im Jahre 1904 erschienenen Abhandlung: „Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten“ haben sie die Hydratationszahlen für eine grosse Anzahl von Salzen angegeben.

Es seien p g eines Salzes, dessen Formelgewicht gleich M_0, in 100 g Lösungsmittel gelöst. Der Dissociationsgrad sei gleich α, und die Zahl der Ionen, welche durch den Zerfall einer Molekel gebildet werden, sei gleich n.

Ein gewisser Bruchteil des Salzes sei mit dem Lösungsmittel vereinigt. Bezeichnen wir diesen Bruchteil mit β, und nehmen wir an, dass 1 g Salz mit h g Lösungsmittel vereinigt ist, so erhalten wir das Gewicht des unvereinigten Lösungsmittel gleich:

$$100 - \beta h p.$$

Die bekannte Raoult-van't Hoffsche Gleichung erhält dann die Form:

$$\Delta = \frac{K\left\{\frac{p}{M_0}(1-\alpha) + \frac{p}{M_0}n\alpha\right\}}{100 - \beta h p}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung sei auf unsern Fall angewendet.

Zunächst ergibt sich eine Vereinfachung daraus, dass die Quecksilbersalze auch in Pyridin nur zu einem sehr geringen Bruchteil dissociiert sind. Das beweist der Umstand, dass das Molekulargewicht in verdünnten Lösungen normal ist.

Setzen wir also näherungsweise $\alpha = 0$, und berücksichtigen wir, dass die in den Tabellen wiedergegebenen Werte von M nach der

Formel:

$$M = \frac{Kp}{100\varDelta}$$

berechnet sind, so erhalten wir:

$$\varDelta = \frac{Kp}{M_0(100 - \beta h p)},$$

woraus:

$$\beta h = 100\frac{M_0 - M}{p M_0}. \quad (2)$$

Nun hat Nernst den Satz begründet, dass „die aktive Masse eines Lösungsmittels in verdünnten Lösungen und bei konstanter Temperatur konstant sein muss". Dasselbe muss für den Bruchteil der hydratischen Molekeln β und folglich auch für den Ausdruck βh gelten[1].

Diese Forderung lässt sich an den Lösungen des Quecksilberchlorids in Pyridin prüfen. Eine Zusammenstellung der βh-Werte für diese Lösungen gibt nachstehende Tabelle:

$p =$	4·80	9·53	13·7	18·6	23·0
$\beta h =$	(0·23)	0·39	0·30	0·46	0·48
$p =$	4·73	9·51	14·5	18·8	23·0
$\beta h =$	(0·78)	0·43	0·53	0·51	0·51

Die Konstanz des berechneten Ausdrucks ist in einem bedeutenden Intervall gewahrt, und ist — wie zu erwarten — bei höhern Konzentrationen besser als bei niedern.

Der Mittelwert gibt für βh die Zahl 0·45, welche besagt, dass ein Gramm gelösten Quecksilberchlorids mit 0·45 g Pyridin vereinigt ist. Auf ein Mol gelösten Salzes kommen somit 1·54 Mole Pyridin, während die Formel der festen Pyridinverbindung nach Schroeder: $HgCl_2 . 2\,Py$ lautet.

Setzt man in die Formel (2) die Werte von $i = \frac{M_0}{M}$ und $v = \frac{M_0}{10\,dp}$, so erhält man noch eine Vereinfachung. Man erhält dann nämlich:

$$1000dv - 1000dvi + M_0 \beta h i = 0. \quad (3)$$

Darin sind die Werte d, M_0, β, h konstant, und die Gleichung (3) besagt somit, dass die Beziehung zwischen i und v durch eine Hyperbel ausgedrückt wird, in welcher der Wert von i mit wachsender Verdünnung sich asymptotisch der Einheit nähert. Denn nach (3) ist:

$$i - 1 = \frac{M_0 \beta h}{1000\,dv}$$

und für: $v = \infty \qquad i = 1.$

[1]) Auch Jones und Getman konnten feststellen, „dass die Konzentration der grössten Hydratbildung praktisch für die verschiedenen Substanzen eine Konstante ist, die zwischen 0·2 und 0·6 normal liegt".

In der Tat haben die in Fig. 1 dargestellten Kurven eine hyperbolische Form.

Weiter aber ist aus der Fig. 2 ersichtlich, dass auch die Lösungen einiger Salze in flüssigem Schwefeldioxyd sich qualitativ dieser Forderung fügen, und zwar sind es diejenigen Salze, deren $i > 1$ ist, wie $N(C_2H_5)_4J$, $N(CH_3)_4J$, $N(CH_3)_4Cl$ u. a. Dieses Verhalten erscheint uns nicht befremdlich, wenn wir an der Hand der Leitfähigkeitsangaben in Betracht ziehen, dass diese Salze in dem hier in Betracht kommenden Konzentrationsintervall nur im geringen Masse ionisiert sind. Der Einfluss dieser Dissociation wird vollständig durch den Einfluss der „Solvatation" überwogen.

Viel komplizierter gestalten sich die Verhältnisse, wenn gleichzeitig mit der Vereinigung des Gelösten mit dem Lösungsmittel eine Vereinigung der gelösten Moleküle untereinander platzgreift, wenn wir, m. a. W., mit einer Polymerisation der gelösten Substanzen zu tun haben.

Der Fall einer Polymerisation erscheint im Vergleich zur Dissociation deswegen für eine Rechnung besonders schwierig, weil uns ein unabhängiger Massstab der Polymerisation nicht zur Verfügung steht, wie er für eine elektrolytische Dissociation — nach Arrhenius — durch die Leitfähigkeit gegeben ist.

Jedoch lässt sich auch in diesem Fall wenigstens eine qualitative Übereinstimmung der Tatsachen mit den Forderungen der Theorie nachweisen. Diese Übereinstimmung äussert sich in dem Auftreten eines Minimums des i-Wertes, einer Erscheinung, welche eine vollständige Analogie in dem Verlauf des i-Faktors der wässerigen Salzlösungen aufweist (Smits, Jones und Getman). Ein derartiges Minimum tritt z. B. in der i-Kurve des Silbernitrats in Pyridin, oder des Kaliumjodids im Schwefeldioxyd sehr deutlich auf. Die Ursache des Minimums ist in beiden Fällen dieselbe: während der Einfluss einer Hydratation mit steigender Konzentration rasch zunimmt, nimmt sowohl die Polymerisation, als auch die Dissociation mit steigender Konzentration ab. Halten sich beide Einflüsse das Gleichgewicht, so kommt es dadurch zur Ausbildung eines Minimums.

10. Schluss.

In der vorstehenden Untersuchung sind wir zu folgenden Ergebnissen gelangt:

1. Bei der Neubestimmung der Siedekonstante des reinen Pyridins haben wir den Wert $K = 27{\cdot}1$, bezogen auf 100 g des Solvens, ermittelt.

2. Es wurde gezeigt, dass diese Konstante durch geringe Bei-

mengungen (Homologe des Pyridins) und Wasserspuren sehr wesentlich beeinflusst wird.

3. Die von Schroeder für mehrere Quecksilbersalze beobachtete Anomalie — Erniedrigung des Siedepunktes, statt einer Erhöhung — konnte von uns in keinem Fall beobachtet werden; diese Anomalie existiert tatsächlich nicht.

4. Die untersuchten Quecksilbersalze zeigen in verdünnten Lösungen ein normales Molekulargewicht; mit einer Zunahme der Konzentration tritt aber eine Abnahme der Molekulargrössen ein, und die i-Werde werden >1, trotzdem nimmt hierbei die an sich geringe Leitfähigkeit und die elektrolytische Dissociation stetig ab.

5. Binäre Elektrolyte, d. h. Silbernitrat, Tetraäthylammoniumjodid, zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Molekulargrössen in konzentrierten Lösungen erheblich grösser sind, als die normalen, die i-Werte sind dementsprechend <1, im Widerspruch damit sind diese echten Salze sehr gute Stromleiter und weitgehend in Ionen gespalten.

6. Das Verhalten der Salze in Pyridin ist als überaus ähnlich dem Verhalten der Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd befunden worden; die für das letztere Solvens von uns angedeuteten Faktoren-Polymerie einzelner Salzmolekeln, Association zwischen gelöstem Stoff und Solvens — können daher auch auf Pyridinlösungen übertragen werden.

7. Schliesslich haben wir die in Pyridin und Schwefeldioxyd obwaltenden Anomalien mit der von Jones und Getman formulierten Hypothese rechnerisch in Einklang gebracht.

Litteratur.

Schroeder, Habilitationsschrift Giessen 1904. — Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 1 (1905).
Werner und Schmujlow, Zeitschr. f. anorg. Chemte **15**, 19 (1897).
Rosenheim und Woge, Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 316 (1897).
Louguinine, Compt. rend. **128**, 367 (1899).
Speransky und Goldberg, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **32**, 803 (1900).
Rose Innes, Journ. Chem. Soc. **79**, 264 (1901).
Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 231 (1901).
Constam und White, Amer. Chem. Journ. **29**, 33 (1903).
Laszczynski und Gorski, Z. f. Elektroch. **4**, 290 (1897).
Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 469 (1899).
Carrara und Levi, Gazz. chim. **32**, II, 44 (1902).
Walden und Centnerszwer, Bull. Acad. St. Petersburg **15**, 103 (1901). — Diese Zeitschr. **39**, 578 (1901); **42**, 432 (1903).

Smits, Diese Zeitschr. **39**, 385 (1901); **41**, 33 (1905).
W. Biltz, Diese Zeitschr. **40**, 185. 220 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3036 (1904).
Liv. Morgan und Kanolt, Diese Zeitschr. **48**, 365 (1904).
Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).
Jones und Getman, Diese Zeitschr. **46**, 244 (1903); **49**, 385 (1904).
Jones uod Bassett, Diese Zeitschr. **52**, 231 (1905); Amer. Chem. Journ. **34**, 290 (1905).
Lewis, Diese Zeitschr. **52**, 224 (1905).
Nernst, Diese Zeitschr. **11**, 346 (1893).
Bousfield, Diese Zeitschr. **53**, 298 (1905).
Raoult, Tonométrie (Scientia Nr. 8) p. 91 ff. (1900).
J. Traube, Grundriss der physik. Chemie 196 (1905).

Riga, Polytechnikum, Physik.-chem. Laboratorium,
November 1905.

Gesetzmässigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten.

(Zweite Abhandlung.)

Von

L. W. Winkler.

(Vorgelegt der ungarischen Akademie der Wissensch. am 14. November 1904.)

In dieser Zeitschrift publizierte Verfasser vor Jahren eine Abhandlung[1]), in welcher gezeigt wurde, dass die Absorptionskoeffizienten der zweiatomigen Gase Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sauerstoff in Wasser sich mit Zunahme der Temperatur hauptsächlich darum ändern, weil die innere Reibung des Wassers mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Die diesbezügliche Gesetzmässigkeit kam durch folgende Formel zum Ausdruck:

$$\frac{\beta - \beta_1}{\beta} = \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}.$$

In dieser Formel bedeuten μ die innere Reibung des Wassers bei einer Temperatur, μ_1 bei einer andern, β und β_1 die Absorptionskoeffizienten bei derselben Temperatur, endlich m das Molekulargewicht des Gases.

In folgenden soll nun gezeigt werden, dass — soweit die Absorptionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen mit genügender Genauigkeit bekannt sind — diese Gesetzmässigkeit für alle Gase Gültigkeit hat, wenn Wasser als Lösungsmittel dient, und das Gas bei der Absorption dem Gesetze von Henry-Dalton huldigt.

Um dies zu zeigen, soll nochmals von den Absorptionskoeffizienten der Gase Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sauerstoff ausgegangen werden, jedoch bei der Berechnung der Werte von k nicht wie in der ersten Abhandlung nur die Absorptionskoeffizienten für 0 und 20°, sondern auch die für 10, 30, 40, 50 und 60° in Betracht genommen werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 171 (1892); vergl. auch Berichtigung **10**, 144.

Die folgenden und nächstfolgenden Absorptionskoeffizienten, welche wir unsern Betrachtungen zugrunde legen wollen, wurden vom Verfasser bestimmt[1]).

Absorpt.-Koeffiz.	N_2	CO	NO	O_2
0°	0·02348	0·03537	0·07381	0·04890
10°	0·01857	0·02816	0·05709	0·03802
20°	0·01542	0·02319	0·04706	0·03102
30°	0·01340	0·01998	0·04004	0·02608
40°	0·01183	0·01775	0·03507	0·02306
50°	0·01087	0·01615	0·03152	0·02090
60°	0·01022	0·01488	0·02954	0·01946

Für die innere Reibung des Wassers sollen die in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, II. Auflage, Seite 288 angegebenen Zahlen benutzt werden:

t	innere Reibung
0°	100·0
10°	73·3
20°	56·2
30°	44·9
40°	36·7
50°	31·5
60°	26·9

Berechnen wir nun aus diesen Daten die Werte von k:

$$k = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_0 - \beta_t} \cdot \sqrt[3]{m}\,.$$

Geht man von den auf 0° bezüglichen Daten aus und zieht dann der Reihe nach die auf 10, 20, 30, 40, 50 und 60° bezüglichen Daten in Betracht, so ergeben sich die Werte für k wie folgt:

Temperaturintervall für	N_2	CO	NO	O_2
0—10°	3·88	3·98	3·66	3·81
0—20°	3·88	3·86	3·76	3·80
0—30°	3·90	3·85	3·74	3·75
0—40°	3·87	3·86	3·75	3·80
0—50°	3·87	3·83	3·72	3·80
0—60°	3·93	3·83	3·79	3·86

Der Mittelwert der ersten drei Zahlen bezüglich dieser Gase beträgt 3·82.

Berechnen wir jetzt die Werte von k aus den Absorptionskoeffizienten des Methans und Äthans[2]):

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 89 und 3602 (1891); **34,** 1408 (1901).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 1408 (1901).

Absorptionskoeffizient	CH_4	C_2H_6
0°	0·05563	0·09874
10°	0·04177	0·06561
20°	0·03308	0·04724
30°	0·02762	0·03624
40°	0·02369	0·02915
50°	0·02134	0·02459
60°	0·01954	0·02177 .

Die Werte für k sind folgende:

Temperaturintervall	für CH_4	C_2H_6
0—10°	2·70	2·47
0—20°	2·72	2·61
0—30°	2·76	2·71
0—40°	2·78	2·79
0—50°	2·80	2·83
0—60°	2·84	2·91

Während also die Werte von k bei den Gasen N_2, CO, NO und O_2 fast dieselben bleiben, wenn man zu 0° näher oder weiter liegende Temperaturgrade in Betracht nimmt, so zeigen diese bei Methan eine geringere, bei Äthan eine etwas bedeutendere Zunahme, was sich daraus erklärt, dass die vorher genannten Gase einem idealen Gase näher stehen als letztere. Immerhin ist es aber unverkennbar, dass während der Wert von k bezüglich der in Betracht genommenen zweiatomigen Gase, wenn wir von 0° ausgehen, 3·8 ist, derselbe bei dem fünfatomigen Methan nur mehr ca. 2·7, bei dem achtatomigen Äthan ca. 2·6 beträgt (Mittelwert der ersten drei Zahlen). Es ergibt sich also, dass die Werte von k von der Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome abhängt. Durch graphische Interpolation, resp. Extrapolation, gelangen wir zu dieser Tabelle, aus welcher ersichtlich ist, wie gross beiläufig der Wert k für verschiedene Gase sein müsste.

Anzahl der Atome im Molekül	k bezogen auf das Intervall 0—20°
1	4·5
2	3·8
3	3·2
4	2·9
5	2·7
6	2·7
7	2·6
8	2·6
9	2·6
10 oder mehr Atome	2·5

Es soll nun untersucht werden, ob die Zahlen dieser Tabelle auch bei solchen Gasen und Dämpfen zutreffen, deren Absorptionskoeffizienten

beim Aufstellen der Tabelle nicht in Betracht genommen wurden; die Reihenfolge, in welcher wir die einzelnen Gase und Dämpfe folgen lassen, sei durch die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome gegeben.

Argon. Den Absorptionskoeffizienten dieses einatomigen Gases in Wasser hat Ramsay bei 12° zu 0·0394, bei 13·9° zu 0·0405 angegeben[1]). Die Grösse der Absorptionskoeffizienten wurden dann in weitern Temperaturintervallen durch T. Estreicher gemessen[2]); seine Daten und die daraus berechneten Werte für k sind die folgenden:

	Absorptionskoeffizienten		Werte für k
0°	0·05780		
10°	0·04525	0—10°	4·21
20°	0·03790	0—20°	4·35
30°	0·03256	0—30°	4·32
40°	0·02865	0—40°	4·29
50°	0·02567	0—50°	4·21

Der Mittelwert der ersten drei Zahlen, 4·29, stimmt also genügend mit dem in der Tabelle für einatomige Gase angegebenen Werte: 4·5.

Auch Verfasser hatte die Absorptionskoeffizienten dieses Gases in Wasser bei verschiedenen Temperaturen noch im Jahre 1897 bestimmt, vorläufig aber nur mit annähernder Genauigkeit, da das benutzte Argon ausser seinen Begleitern auch noch etwas Stickstoff enthielt. Die Absorptionskoeffizienten und die daraus berechneten Werte für k sind diese:

	Absorptionskoeffizienten		Werte für k
0°	0·053		
10°	0·042	0—10°	4·4
20°	0·035	0—20°	4·4
30°	0·030	0—30°	4·3
40°	0·027	0—40°	4·4

Wie ersichtlich, ist das Resultat fast dasselbe, als wenn wir die Estreicherschen Daten der Rechnung zugrunde legen.

Helium. Der Absorptionskoeffizient dieses Gases in Wasser wurde von Ramsay bei 18·2° zu ca. 0·0073 angegeben. T. Estreicher bestimmte dann die Absorptionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen[3]):

	Absorptionskoeffizienten
0°	0·01500
10°	0·01442
20°	0·01386

---

[1]) Rayleigh und Ramsay, Argon, Phil. Trans. Roy. Soc. **186**, A, 225.

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 176 (1896).

[3]) Loc. cit.

	Absorptionskoeffizienten
30°	0·01382
40°	0·01387
50°	0·01404

Diese Zahlen eignen sich aber nicht zur Berechnung der Werte von k, da dieselben trotz der gewiss mit grösster Sorgfalt ausgeführten Messungen jedenfalls noch mit relativ nicht unbedeutenden Fehlern behaftet sind. Bei den Estreicherschen Versuchen war nämlich die zur Absorption gelangte Heliummenge äusserst gering, kaum 1 ccm, die in das Absorptiometer eingeführte Heliummenge dagegen verhältnismässig gross, ca. 18 ccm. Wenn wir jetzt bedenken, dass die unabsorbiert gebliebenen 17 ccm Gas bei verschiedenen Temperaturen (0·5—50°) gemessen wurden, und die Tension des Wasserdampfes im gaserfüllten Raume immer geringer ist, als im luftleeren[1]), bei der Reduktion auf normales Volumen aber die auf luftleeren Raum geltende Tension in Rechnung gesetzt wurde, so kann dies bei 17 ccm leicht 0·1 ccm Fehler verursachen, was dann auf die absorbierte Menge (1 ccm) bezogen schon einen Fehler von 10% verursachen würde. Auch ist der Verlauf der Kurve, durch welche die Änderung der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur zum Ausdruck kommt, höchst unwahrscheinlich. Meiner Ansicht nach müssten die Absorptionskoeffizienten bis ca. 70° fallen und erst darüber ansteigen. Bis also bezüglich der Absorptionskoeffizienten des Heliums die Estreicherschen Daten keine Bestätigung erfahren, bin ich genötigt, an deren Genauigkeit zu zweifeln, umso mehr da Ramsay bei 18·2° einen nur halb so grossen Wert erhielt.

Setzen wir den Absorptionskoeffizienten des Heliumgases in Wasser bei 0° willkürlich zu 1, so müssten die Absorptionskoeffizienten nach der deduzierten Gesetzmässigkeit folgende Grössen annehmen:

$$\beta_t = 1 - \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{4}}{4{\cdot}5}.$$

Die Berechnungen geben folgende Zahlen:

	Absorptionskoeffizienten
0°	1·000
10°	0·906
20°	0·845
30°	0·806
40°	0·777
50°	0·758
60°	0·742

[1]) Direkte Versuche des Verfassers ergaben, dass die Tension des Wasserdampfes im gaserfüllten Raume (Druck 760 mm) ca. 10% kleiner ist als im luftleeren.

Es könnte vielleicht befremden, dass die Absorptionskoeffizienten des Argons, welche mit demselben Apparat von demselben Forscher bestimmt wurden, vorläufig als richtig anerkannt werden. Dort aber sind die Verhältnisse günstiger, die zur Absorption gelangte Argonmenge ist bedeutend grösser, und die Abnahme der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur viel rapider, ferner dienen die von Ramsay und auch die vom Verfasser bestimmten Werte als Kontrolle.

Wasserstoff. Die Absorptionskoeffizienten dieses zweiatomigen Gases für Wasser wurden unter andern von Timofejew¹) und vom Verfasser²) bestimmt. Timofejews Daten und die daraus berechneten Werte für k sind die folgenden:

			Werte für k	
Absorptionskoeffizienten bei	0°	0·02153		
„ „	10°	0·01978	0—10°	4·14
„ „	20°	0·01837	0—20°	3·76

Im Mittel beträgt k 3·95, welche Zahl mit der in der Tabelle angegebenen (3·8) gut übereinstimmt.

Verfassers Daten und die daraus berechneten Werte für k sind diese:

			Werte für k	
Absorptionskoeffizienten bei	0°	0·02148		
„ „	10°	0·01955	0—10°	3·74
„ „	20°	0·01819	0—20°	3·60
„ „	30°	0·01699	0—30°	3·32
„ „	40°	0·01644	0—40°	3·40
„ „	50°	0·01608	0—50°	3·43
„ „	60°	0·01600	0—60°	3·61

Der Mittelwert der ersten drei Zahlen (3·55) differiert etwas von der Zahl der Tabelle (3·8), vielleicht aber nur darum, weil in diesem Falle die Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur nur langsam abnehmen, also schon ein geringer Versuchsfehler einen bedeutenden Einfluss hat. Timofejews und Verfassers Daten differieren nämlich bei 10 und 20° kaum 1% voneinander, und doch sind die entsprechenden Werte von k schon ziemlich verschieden; übrigens ist der Mittelwert der Zahlen 3·95 und 3·55 mit der aus der Tabelle entnommenen Zahl so gut wie identisch.

Bromdampf. Die Absorptionskoeffizienten wurden vom Verfasser bestimmt³):

			Werte für k	
Absorptionskoeffizienten bei	0°	60·5		
„ „	10°	35·1	0—10°	3·45
„ „	20°	21·3	0—20°	3·67

¹) Diese Zeitschr, **6**, 141 (1890).

²) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 89 (1891).

³) Chemiker-Zeitung **23**, 687.

Absorptionskoeffizienten	bei	30°	13·8	0—30°	3·88
„	„	40°	9·4	0—40°	4·07
„	„	50°	6·5	0—50°	4·17
„	„	60°	4·9	0—60°	4·32

Die Werte von k nehmen also zu, wenn wir die Temperaturintervalle vergrössern, was darin seine Erklärung findet, dass der Bromdampf durchaus kein ideales Gas mehr genannt werden kann; dasselbe zeigt sich auch bei allen übrigen Dämpfen.

Schwefelwasserstoff. Die Löslichkeit dieses dreiatomigen Gases in Wasser wurde von Schönfeld[1]) und von Fauser[2]) bestimmt. Schönfelds Daten sind aber ganz unrichtig, Fausers Daten dagegen stehen der Wahrheit sicher sehr nahe, da auch Prytz und Holst[3]), sowie auch Verfasser ähnliche Zahlen erhielten. In der Fauserschen Abhandlung ist aber, wie aus der mitgeteilten Formel ersichtlich, eigentlich die „Löslichkeit" des Schwefelwasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen nach Verfassers Definition[4]) angegeben; aus diesen Werten sind dann die Absorptionskoeffizienten berechnet worden:

				Werte für k	
Absorptionskoeffizienten	bei	0°	4·686		
„	„	10°	3·520	0—10°	3·48
„	„	20°	2·672	0—20°	3·30

Im Mittel $k = 3{\cdot}39$, nach der Tabelle 3·2.

Verfassers Bestimmungen ergeben folgendes:

				Werte für k	
Absorptionskoeffizienten	bei	0°	4·621		
„	„	10°	3·362	0—10°	3·18
„	„	20°	2·554	0—20°	3·17
„	„	30°	2·014	0—30°	3·16
„	„	40°	1·642	0—40°	3·18
„	„	50°	1·376	0—50°	3·16
„	„	60°	1·176	0—60°	3·18

Kohlendioxyd. Nach Bunsen-Henrich[5]) sind die Absorptionskoeffizienten und die daraus berechneten Werte für k:

				Werte für k	
Absorptionskoeffizienten	bei	0°	1·7326		
„	„	10°	1·1893	0—10°	3·00
„	„	20°	0·8939	0—20°	3·13

Bohrs Bestimmungen[6]) führen zu folgenden Ergebnissen:

---

[1]) Lieb. Ann. **95**, 1 (1855).

[2]) Mathem. naturwissensch. Berichte aus Ungarn **6**, **154**; Ref. Chem. Centralblatt 1889, I, 754.

[3]) Wied. Ann. **54**, 130; Ref. diese Zeitschr. **17**, 186 (1895).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1772.

[5]) Lieb. Ann. **93**, 1 (1855); diese Zeitschr. **9**, 435 (1892).

[6]) Wied. Ann. **68**, **504** (1899).

Absorptionskoeffizienten bei			Werte für k	
	0°	1·713		
„ „	10°	1·194	0—10°	3·11
„ „	20°	0·878	0—20°	3·17
„ „	30°	0·665	0—30°	3·18
„ „	40°	0·530	0—40°	3·24
„ „	50°	0·436	0—50°	3·24
„ „	60°	0·359	0—60°	3·27

Mittelwert 3·07 und 3·15, nach der Tabelle 3·2.

Carbonylsulfid. Die „Löslichkeit" dieses Gases in Wasser wurde schon im Jahre 1873 im v. Thanschen Laboratorium durch Rohrbach bestimmt. Aus Rohrbachs Daten ergeben sich die Absorptionskoeffizienten und die Werte für k wie folgt:

Absorptionskoeffizienten bei			Werte für k	
	0°	1·46		
„ „	10°	0·67	0—10°	1·93
„ „	20°	0·48	0—20°	2·56

Wie ersichtlich, stimmen die Werte von k durchaus nicht mit der Zahl der Tabelle (3·2). Um die Richtigkeit der Rohrbachschen Daten zu kontrollieren, bestimmte auch Verfasser die Absorptionskoeffizienten dieses Gases in Wasser:

Absorptionskoeffizienten bei			Werte für k	
	0°	1·333		
„ „	10°	0·835	0—10°	2·80
„ „	20°	0·561	0—20°	2·96
„ „	30°	0·403	0—30°	3·09

Der Mittelwert 2·95 ist also mit der Zahl der Tabelle in genügender Übereinstimmung. Die deduzierte Gesetzmässigkeit kann also dazu dienen, die relative Richtigkeit der absorptiometrischen Bestimmungen zu kontrollieren.

Schwefelkohlenstoffdampf. In der Abhandlung, in welcher Verfasser über die Löslichkeit des Broms in Wasser schreibt[1]), wurde eben am Brom gezeigt, dass die Absorptionskoeffizienten der Dämpfe solcher Flüssigkeiten, die eine bedeutendere Tension haben und in Wasser sich begrenzt lösen, auf einfachste Art berechnet werden können, wenn wir die Löslichkeit der Flüssigkeit in Wasser und deren Dampftension kennen. Die Absorptionskoeffizienten erhalten wir, indem wir berechnen, wieviel Dampf von 0° und 760 mm Druck sich in der Volumeneinheit der Flüssigkeit lösen würde, wenn die Dampftension der Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur 760 mm beträgt.

Nach den Versuchen von Chancel und Parmentier[2]) lösen 1000 ccm Wasser:

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Compt. rend. **99**, 892 (1884) und **100**, 733 (1885).

Bei	0°	2·04 g Schwefelkohlenstoff
	10°	1·94 g „
	20°	1·79 g „
	20°	1·55 g „

Aus diesen Werten ergeben sich die Absorptionskoeffizienten des Schwefelkohlenstoffdampfes (ein Mol 22·4 Liter; Tension nach Regnault) und die Werte für k wie folgt:

Absorptionskoeffizienten	bei			Werte für k	
Absorptionskoeffizienten	bei	0°	3·573		
„	„	10°	2·189	0—10°	2·92
„	„	20°	1·346	0—20°	2·98
„	„	30°	0·799	0—30°	3·01

Der Mittelwert 2·97 stimmt vollauf genügend mit der Zahl der Tabelle.

Stickoxydul. Nach Carius-Henrich[1]) sind die Absorptionskoeffizienten und die daraus berechneten Werte für k:

				Werte für k	
Absorptionskoeffizienten	bei	0°	1·3026		
„	„	10°	0·9123	0—10°	3·15
„	„	20°	0·6661	0—20°	3·16

Die Bestimmungen von Walther Roth[2]) führen zu folgendem Ergebnis:

				Werte für k	
Absorptionskoeffizienten	bei	0°	1·3668		
„	„	10°	0·9479	0—10°	3·08
„	„	20°	0·6654	0—20°	3·01

Die Mittelwerte für k sind 3·16 und 3·05; nach der Tabelle 3·2.

Acetylen. Die Absorptionskoeffizienten dieses vieratomigen Gases hat Verfasser bestimmt; die vorläufigen Daten und die daraus berechneten Werte für k sind diese:

				Werte für k	
Absorptionskoeffizienten	bei	0°	1·73		
„	„	10°	1·31	0—10°	3·26
„	„	20°	1·03	0—20°	3·21
„	„	30°	0·84	0—30°	3·17

Der Wert 3·2 differiert nicht bedeutend vom Werte der Tabelle: 2·9.

Chloroformdampf. Die Absorptionskoeffizienten dieses fünfatomigen Dampfes können aus den Daten von Chancel und Parmentier[3]) berechnet werden (vgl. Schwefelkohlenstoffdampf). Nach genannten Forschern lösen 1000 ccm Wasser:

Bei	0°	9·87 g Chloroform
	10°	7·50 g „
	20°	6·95 g „
	30°	7·05 g „

[1]) Lieb. Ann. **94**, 129 (1855) und diese Zeitschr. **9**, 435 (1892).

[2]) Diese Zeitschr. **24**, 123 (1897).

[3]) Loc. cit.

Nach Verfassers Bestimmungen beträgt die Tension des Chloroformdampfes:

Bei 0°	60·9 mm
10°	99·1
20°	157·6
30°	240·7

Auf Grund dieser Zahlen ist das Ergebnis der Berechnung:

			Werte für k	
Absorptionskoeffizienten bei	0°	23·09		
„ „	10°	10·78	0—10°	2·47
„ „	20°	6·28	0—20°	2·97
„ „	30°	4·17	0—30°	3·31

Im Mittel 2·92; nach der Tabelle 2·7.

Äthylen. Die Absorptionskoeffizienten dieses sechsatomigen Gases hat auch Verfasser bestimmt; die vorläufigen Daten und die daraus berechneten Werte für k sind folgende:

			Werte für k	
Absorptionskoeffizienten bei	0°	0·226		
„ „	10°	0·162	0—10°	2·86
„ „	20_0	0·122	0—20°	2·89
„ „	30°	0·098	0—30°	2·95

Mittel 2·90; nach der Tabelle 2·7.

Propylen. Die Absorptionskoeffizienten dieses neunatomigen Gases, welche C. v. Than[1]) bestimmte, führen zu folgendem Ergebnis:

			Werte für k	
Absorptionskoeffizienten bei	0°	0·4465		
„ „	10°	0·2796	0—10°	2·48
„ „	20°	0·2205	0—20°	3·01

Mittel 2·75; nach der Tabelle 2·6.

Dient also Wasser als Lösungsmittel, so ist fragliche Gesetzmässigkeit für alle untersuchte Fälle — mit Ausnahme des Heliums — gültig.

Das Resultat meiner Untersuchungen wäre folgendes:

Die Formel:

$$\frac{\beta_0 - \beta_t}{\beta_0} = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}$$

kann auch so geschrieben werden:

$$\beta_0 - \beta_t = \frac{\beta_0}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k} \cdot (\mu_0 - \mu_t),$$

oder in vereinfachter Form:

$$\underline{\beta_0 - \beta_t = C(\mu_0 - \mu_t).}$$

In Worten:

---

[1]) Lieb Ann. **123,** 187 (1862).

Die Änderung der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur ist der Änderung der innern Reibung des Lösungsmittels proportional.

Folgende Tabelle enthält die Werte des Proportionalfaktors C, bezüglich jener Gase, deren Absorptionskoeffizienten Verfasser bestimmt hat; die Absorptionskoeffizienten der Gase bei 0° und die innere Reibung des Wassers bei 0° sind willkürlich zu 1 gesetzt:

Temp.-Interv.	H_2	N_2	CO	NO	O_2	H_2S	COS	CH_4	C_2H_6
0—10°	0·337	0·783	0·764	0·848	0·833	1·020	1·40	0·93	1·26
0—20°	0·350	0·784	0·786	0·827	0·834	1·021	1·32	0·93	1·19
0—30°	0·379	0·779	0·790	0·830	0·844	1·024	1·27	0·91	1·15
0—40°	0·371	0·784	0·787	0·829	0·835	1·018	—	0·91	1·11
0—50°	0·367	0·784	0·793	0·836	0·836	1·025	—	0·90	1·10
0—60°	0·349	0·773	0·793	0·821	0·824	1·020	—	0·89	1·07

Die fragliche Gesetzmässigkeit betrachte ich, wenn Wasser als Lösungsmittel dient, als auf empirischem Wege erwiesen. Wieweit die Gesetzmässigkeit gültig ist, wenn nicht Wasser, sondern ein anderes Lösungsmittel verwendet wird, darüber gedenke ich in einer nächsten Abhandlung zu berichten.

Über die Löslichkeit der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe in Wasser[1]).

Von

A. Rex.

(Mitteilung aus dem Univers.-Laborat. des Herrn Prof. C. von Than, Budapest.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Einleitung.

Über die Löslichkeit der im Wasser wenig lösbaren Flüssigkeiten — wie z. B. der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe — finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Meines Wissens bestimmten nur Chancel und Parmentier[2]) die Löslichkeit des Chloroforms und des Kohlendisulfids im Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Indem ich nun die Bestimmung der Löslichkeit der im Wasser schwer lösbaren Flüssigkeiten in Angriff nahm, bezweckte ich einerseits die Ausfüllung der obenerwähnten Lücke der Literatur, anderseits und hauptsächlich aber die Untersuchung der Frage, ob die Gesetzmässigkeiten, welche die mit der wechselnden Temperatur sich ändernden Absorptionskoeffizienten ausdrücken, auch für die Löslichkeit der Flüssigkeiten Gültigkeit besitzen.

L. W. Winkler führt nämlich in seiner Arbeit: „Die Löslichkeit des Broms in Wasser"[3]), den Beweis, dass das flüssige Brom in Wasser eigentlich unlöslich sei, und nur sein Dampf in Lösung gehe. Indem er diese Folgerung verallgemeinert, legt er die Wahrscheinlichkeit nahe, dass es sich bei der Lösung flüchtiger Flüssigkeiten ebenfalls um Absorptionserscheinungen handle, d. h. dass die Lösung der Flüssigkeiten ineinander entsprechend ihren Absorptionskoeffizienten und Tensionen vor sich gehe (vgl. auch die vorangehende Abhandlung).

---

[1]) Am 20. November 1905 der ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt durch Prof. Dr. L. W. Winkler.

[2]) Compt. rend. **99**, 892 (1884); **100**, 773 (1885).

[3]) Chemiker-Zeitung **23**, 687.

Bestimmung der Tensionen der Flüssigkeiten.

Zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten benötigte ich der Tensionen der zu den Experimenten verwandten Flüssigkeiten. Diese waren für die meisten der von mir untersuchten Flüssigkeiten noch gänzlich unbekannt; doch blieb mir auch die Bestimmung der in dieser Beziehung bereits bekannten nicht erspart, da in der Literatur nur die Tensionen der wasserfreien Flüssigkeiten sich findet, während ich die Tensionen der mit Wasser gesättigten Flüssigkeiten brauchte.

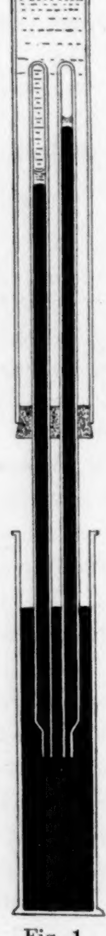


Fig. 1.

Die Neubestimmung der durch andere Autoren bereits bekannten Tensionen hielt ich ausserdem auch noch deshalb für nötig, um die Tension derselben Flüssigkeit zu messen, deren Löslichkeit bestimmt wurde, wodurch Fehler, die infolge irgendwelcher Verunreinigung der Flüssigkeit — trotz deren Rektifikation — entstanden wären, nach Möglichkeit vermieden würden.

Zum Messen der Tension benutzte ich den Apparat Fig. 1.

Dieser besteht aus zwei 900 mm langen Barometerröhren, deren innerer Durchmesser 15 mm beträgt. Eine der Röhren ist in der Länge von 60 cm mit einer Millimeterskala versehen. Am Ende beider Röhren sind kurze Röhrchen von geringerm Durchmesser exzentrisch angeschmolzen, um ein bequemeres Übertragen der mit Quecksilber gefüllten Röhren aus einem Gefäss in das andere zu ermöglichen. Die beiden Röhren staken schliesslich in einem doppelt durchlöcherten Kautschukpfropfen, dessen Bohrungen einander möglichst genähert waren.

Das Experiment selbst führte ich folgendermassen aus. Beide Röhren wurden mit Quecksilber gefüllt, wobei ich vorzüglich darauf bedacht war, dass in denselben keine Luft verblieb. Die auf diese Weise gefüllten Röhren wurden sodann derart schief an einem Stativ befestigt, dass ihre offenen Mündungen in Quecksilber tauchten. Hierauf destillierte ich in die mit Skala versehene Röhre mittels Kochens luftfrei gemachtes Wasser und die Flüssigkeit, welcher vorher ebenfalls die Luft entzogen worden war, während in die andere Röhre so lange luftfreies Wasser destilliert wurde, bis der Druck der in den beiden Röhren befindlichen Flüssigkeitssäulen gleich war.

Sodann versetzte ich die Röhren in ein 50 cm hohes, mit Queck-

silber gefülltes Gefäss und befestigte sie mittels eines geeigneten Trägers vertikal. — Um die Temperatur regulieren zu können, passte ich auf den grossen Gummipfropfen ein ca. 70 cm langes Glasrohr, welches ich mit Wasser füllte, in welches ein genaues Thermometer tauchte. Nachdem die Temperatur dieses Wasserbades auf den nötigen Wärmegrad reguliert worden war, und ich 15—20 Minuten lang gewartet hatte, um das Quecksilber der Röhren die äussere Temperatur annehmen zu lassen, las ich die Quecksilbermenisken der beiden Röhren ab. — Der Meniskus der Röhre ohne Skala wurde ebenfalls an der Skala der andern Röhre abgelesen, was mittels einer an dem Wasserbehälter angebrachten, aus Metall verfertigten Blende sehr genau bewerkstelligt werden konnte.

Die auf 0° reduzierte Differenz der beiden Quecksilbermenisken ergibt die Tension der betreffenden Flüssigkeiten in Millimetern. Die Tension des Wassers kommt hierbei selbstredend nicht in Rechnung, da beide Röhren Wasser enthalten, und dessen Tensionen sich gegenseitig ausgleichen.

Bei jeder Temperatur führte ich drei Beobachtungen aus, und zwar derart, dass ich durch entsprechendes Heben oder Senken des Quecksilberbehälters die Lage der Menisken veränderte. Vor jeder Beobachtung drückte ich mittels Hebens des Quecksilber enthaltenden Gefässes die Flüssigkeit bis an das zugeschmolzene Ende der Röhren, teils, um durch Benetzung der Wände und der dadurch erfolgten Flächenvergrösserung die Sättigung des Dampfes geschwinder und sicherer eintreten zu lassen, teils um mich zu vergewissern, ob keine Luft in den Apparat eingedrungen wäre.

Bei 0° wurden die Röhren mit Eis umgeben. Zur Bestimmung der Tension von Flüssigkeiten mit niederm Siedepunkte, deren Tension bei 30° sehr bedeutend ist — wie z. B. $C_2H_5.Br$, $(CH_3)_2CHCl$ — erwies sich der eben beschriebene Apparat nicht als geeignet, und ich bediente mich in diesen Fällen eines anders eingerichteten.

Dieser Apparat besteht aus einer U-Röhre, deren Schenkel einander möglichst genähert sind. Der eine ist oberhalb zugeschmolzen, während der andere mit Millimeterskala versehene, ungefähr um 10 cm länger ist und zur Befestigung des Apparates dient. Nachdem ich diese Röhre mit Quecksilber angefüllt hatte, wurde Wasser und die fragliche Flüssigkeit hineindestilliert und die Temperatur im Wasserbad auf 30° reguliert. Sobald der Apparat die Temperatur des Wasserbades angenommen hatte, wurden die Menisken an dem mit Skala versehenen längern Schenkel abgelesen. Die Lage der Menisken änderte ich nach Belieben mittels Hinzugebens oder Entfernens von Quecksilber. Neben der Be-

obachtung der Menisken wurde zugleich auch der Barometerstand bestimmt.

Die Differenz zwischen dem auf 0° reduzierten Barometerstande, der auf 0° reduzierten Quecksilbersäule und der dem Temperaturgrade entsprechenden Tension des Wassers ergibt die Tension der fraglichen Flüssigkeit.

In der nachfolgenden Tabelle gebe ich die Tensionen der Flüssigkeiten in Millimetern an. Jede Zahl ist das Mittel dreier Beobachtungen.

Name des Präparates	Tension bei			
	0°	10°	20°	30°
Methylenchlorid	147·4 mm	229·7 mm	348·9 mm	511·4 mm
Chloroform	61·0	100·0	158·4	240·0
Tetrachlormethan	33·4	56·3	91·3	141·1
Methylenbromid	11·5	20·4	34·7	56·4
Methyljodid	141·2	220·2	331·4	483·4
Äthylenchlorid	20·6	36·6	61·0	97·4
Äthylidenchlorid	70·1	115·3	182·1	277·2
Äthylbromid	165·2	256·9	385·9	563·7
Äthyljodid	41·0	68·1	107·1	166·2
Propylchlorid	115·2	183·9	280·3	414·4
Isopropylchlorid	191·7	291·5	435·5	629·7
Propylbromid	41·6	68·9	110·8	170·6
Isopropylbromid	69·1	111·4	175·4	264·2
Propyljodid	11·7	19·6	35·1	54·8
Isopropyljodid	21·1	34·5	56·4	88·4
Schwefelkohlenstoff	126·4	197·6	296·6	432·6

Beschreibung des Apparates zur Bestimmung der Löslichkeit von Flüssigkeiten.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit wenig lösbarer Flüssigkeiten ist das Feststellen der gelösten Menge des Stoffes auf chemischem Wege mit grossen Schwierigkeiten verbunden und in vielen Fällen fast unausführbar. Ich benötigte daher einer Methode, mittels deren es möglich wäre, die Löslichkeit jeder mit Wasser nicht reagierenden schwer löslichen Flüssigkeit auf physikalischem Wege zu bestimmen, weshalb ich auf Anraten des Herrn Prof. Dr. L. W. Winkler zu meinen Versuchen folgenden Apparat gebrauchte.

Der Versuch beruht darauf, dass ich mit einem bekannten Volumen Wasser ein bekanntes Volumen Flüssigkeit schüttelte und nach erfolgter Sättigung des Wassers das Volumen der nicht in Lösung gegangenen Flüssigkeit bestimmte.

Der in Fig. 2 (Mod. 1) ersichtliche Apparat dient zur Bestimmung der Löslichkeit von Flüssigkeiten mit grösserm spezifischen Gewichte als dem des Wassers. Der untere Teil des Apparates ist die 100 mm

lange, mit Millimeterskala versehene Röhre *a*, welche mittels Quecksilber genau kalibriert wurde und zur Aufnahme der fraglichen Flüssigkeit dient. Der innere Durchmesser dieser Röhre wird der Löslichkeit der Flüssigkeit in Wasser entsprechend gewählt. Ich fand für die Flüssigkeiten mit mittlerer Löslichkeit Röhren mit einem innern Durchmesser von 5 mm (1 mm entspricht ca. 0·02 ccm), für solche mit grösserer Löslichkeit aber Röhren mit einem innern Durchmesser von ungefähr 7 mm (1 mm entspricht ca. 0·05 ccm) am geeignetsten.

Das in der Zeichnung mit *b* bezeichnete Gefäss mit einem Volumen von 150—200 ccm ist zur Aufnahme des lösenden Wassers bestimmt. Im obern Teile dieses Gefässes findet sich ein kreisrundes Zeichen, bis zu welchem das Volumen des Gefässes bei bekannter Temperatur mittels Kalibrierung mit Wasser bestimmt wurde. In dem auf der Zeichnung mit *d* bemerkten Teile wird Luft gelassen, um ein intensives Durchschütteln des Wassers mit der Flüssigkeit zu ermöglichen. Das Volumen dieses leerbleibenden Teiles des Apparates ist wenigstens annähernd ebenfalls zu bestimmen.

Der Apparat endigt schliesslich mit dem engen Röhrchen *c*, welches nach erfolgter Beschickung behufs verlässlichem Schliessens, zugeschmolzen wird.

Einzelne Flüssigkeiten, z. B. das Propyljodid, zeigen im Wasser eine dermassen geringe Löslichkeit, dass bei Gebrauch des obigen Apparates nur 4—5 mm in Lösung gehen, wodurch auch schon der geringste Beobachtungsfehler auf das Resultat des Versuches bedeutenden Einfluss gewinnt. Zur Ermöglichung genauern Ablesens erwies sich die Anwendung schmälerer Röhren bei *a* als unzweckmässig, indem das Ausfliessen der Flüssigkeiten aus Röhren mit geringerm Durchmesser als 5 mm mit Schwierigkeiten verbunden ist. Bedeutend zweckmässiger ist, das Volumen des Gefässes *b* auf das ca. Dreifache zu vergrössern.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Flüssigkeiten, deren spezifisches Gewicht geringer ist als das des Wassers, bediente ich mich des Apparates Fig. 2 (Mod. 2). Dieser entspricht in seinen Dimensionen dem früher besprochenen, nur dass die Röhre *a* über dem Wasserbehälter angebracht ist.

Die Füllung des Apparates (Fig 2, Mod. 1) und die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise. In erster Reihe füllte ich den Apparat bis an die Marke mit destilliertem Wasser von bekannter Temperatur. Zum Einführen der auf ihre Löslichkeit hin zu untersuchenden Flüssigkeit diente mir der Apparat Fig. 3. Mittels Senkens des Quecksilberbehälters *b* sog ich die betreffende Flüssigkeit durch die

Kapillare in das Gefäss *a* empor. Nachdem sich in letzterm genügend Flüssigkeit angesammelt, schloss ich den Hahn, wobei ich darauf bedacht war, dass die Kapillare ihrer ganzen Länge nach gefüllt blieb. Hierauf wurde die Kapillare derart in den Wasserbehälter eingeführt, dass ihr unteres Ende bis an den Boden der mit Skala versehenen Röhre reichte. Nun konnte ich mittels Hebens des Quecksilberbehälters bei offenem Hahne die gewünschte Flüssigkeitsmenge in das Gefäss drücken.

Wenn die Flüssigkeit auf diese Art und Weise in das Gefäss gebracht wird, kommt sie mit dem Wasser nur auf einer so geringen Fläche in Berührung, dass dasselbe nur eine unberechenbare Menge Flüssigkeit zu lösen imstande ist. Nachdem die Flüssigkeit eingefüllt worden war, wurde der Apparat zugeschmolzen.

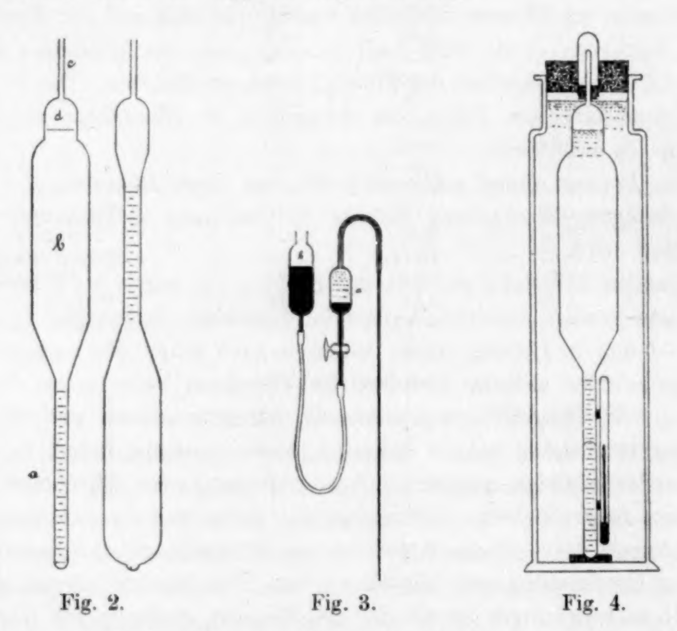


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

In dem zugeschmolzenen Apparate bestimmte ich nun das Volumen der Flüssigkeit bei allen jenen Temperaturen, bei welchen ich Versuche anzustellen gedachte, indem ich die Röhre *a* entweder in Wasser von entsprechender Temperatur oder aber Eis tat.

Wenn man die Löslichkeit von Flüssigkeiten mit geringerm spezifischen Gewicht als dem des Wassers bestimmt (Apparat Fig. 2, Mod. 2), muss, bei der Beobachtung der Flüssigkeitssäule bei verschiedenen Temperaturen der ganze Apparat in das entsprechend temperierte Wasser tauchen und sowohl der obere wie der untere Meniskus abgelesen werden.

Nachdem das Volumen bestimmt worden war, brachte ich an dem Apparat ein kurzes Thermometer an und befestigte dasselbe in der Längsachse eines entsprechend langen starkwandigen Gefässes mit weiter Mündung (siehe Fig. 4), welches ich mit entsprechend erwärmtem Wasser füllte, und dessen Pfropfen ich mittels eines Gummilappens niederband.

Nachdem die in dem Absorptionsgefässe enthaltene Flüssigkeit die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hatte, wurde sie aus der mit Skala versehenen Röhre ausgegossen und mit Wasser so lange geschüttelt, bis dasselbe bei der betreffenden Temperatur gesättigt war. Die Sättigung des Wassers wurde dadurch angezeigt, dass nach mehrmaligem Schütteln das Volumen der unaufgelösten Flüssigkeit keine wahrnehmbare Änderung mehr erlitt. Das Sammeln der Flüssigkeitstropfen kann mittels Beklopfens des Gefässes und Durchrührens des Wassers mit Hilfe der in demselben enthaltenen Luftblasen mit Leichtigkeit und vollkommen durchgeführt werden. Nachdem sich der ungelöste Teil der Flüssigkeit vollkommen gesammelt hatte, las ich sein Volumen an der Millimeterskala ab. Wenn man nun dieses beobachtete Volumen von dem der betreffenden Temperatur entsprechenden ursprünglichen Volumen subtrahiert, ergibt sich in Millimetern die Menge der gelösten Flüssigkeit. Nachdem nun aber bekannt war, wievielen Kubikzentimetern 1 mm entsprach, konnte ich die Menge der gelösten Flüssigkeit in Kubikzentimetern, endlich auf Grund des spezifischen Gewichtes auch in Grammen berechnen. Um den Fehler, welchen der im Gefässe *d* befindliche Dampf der Flüssigkeit erzeugen würde, zu vermeiden, berechnete ich aus dem bekannten Volumen des Gefässes *d* und dem Druck des Dampfes dessen Gewicht und subtrahierte es von der Zahl, welche die Menge der gelösten Flüssigkeit ausdrückte. Bei dem Apparate zur Bestimmung der Löslichkeit von Flüssigkeiten mit geringerm spezifischen Gewichte als dem des Wassers fällt diese Korrektion weg, da das Gefäss *d* schon von vornherein mit dem Dampfe der Flüssigkeit gesättigt ist.

Ich bestimmte die Löslichkeit jeder Flüssigkeit bei 0, 10, 20 und 30°. Bei 0° liess ich das Wasser des Zylinders in einer Kältemischung gefrieren.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass auf die Reinlichkeit der Absorptionsgefässe grosses Gewicht gelegt werden muss, indem bei der geringsten Verunreinigung die Flüssigkeitstropfen hartnäckig an die Wand des Gefässes festkleben und nicht mehr gesammelt werden können.

Zur Reinigung der Gefässe erwies sich die Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure am geeignetsten.

Reinigung der Präparate.

Die zu meinen Versuchen verwendeten Flüssigkeiten waren reinste Präparate von Kahlbaum, resp. Merck, welche ich mit Sorgfalt fraktionierte, sodann — wenn sie dadurch nicht angegriffen wurden — mit konzentrierter Schwefelsäure und endlich destilliertem Wasser mehrmals durchschüttelte. Durch das Schütteln mit Wasser erreichte ich einesteils, dass die bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser gesättigten Flüssigkeiten während des Versuchs eine nicht mehr wahrnehmbare Menge desselben lösten, und der hieraus entstehende etwaige Fehler nach Möglichkeit vermieden wurde. Dass übrigens das in den Flüssigkeiten gelöste Wasser das Resultat der Versuche nicht merklich beeinträchtigt, bewies ich durch Bestimmung der Löslichkeit reinen und mit Wasser von vornherein gesättigten Chloroforms in Wasser, wobei — wie aus den nachfolgenden Daten ersichtlich — die Resultate innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler miteinander übereinstimmten.

Ein weiterer, besonders wichtiger Vorteil des Durchschüttelns mit Wasser vor dem Experimente besteht darin, dass dadurch die Bildung der bei vielen mit Wasser geschüttelten organischen Flüssigkeiten entstehenden und das Sammeln der einzelnen Teilchen verhindernden dünnen Membran vermieden wurde, welche sonst im Absorptionsgefässe das Ablesen des nicht gelösten Flüssigkeitsvolumens unmöglich zu machen pflegt. Wenn nun die Flüssigkeit noch vor dem Einfüllen so lange mit Wasser geschüttelt wird, bis die Membranbildung eingetreten ist, liegt der Ausführung der Versuche keinerlei Hindernis mehr im Wege.

Die Ergebnisse meiner Versuche teile ich nachfolgend in Tabellen zusammengefasst mit.

Die Rubrik „Gelöste Menge“ enthält die während der Versuche tatsächlich gelösten Mengen in Kubikzentimetern und Grammen ausgedrückt. Das zur Umrechnung der Zentimeter auf Gramme nötige spezifische Gewicht erhielt ich durch Berechnung aus dem Beilsteinschen Handbuch der organ. Chemie entnommenen spez. Gewichte bei 0°, da mir die Volumenänderungen der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen bekannt waren.

Der Absorptionskoeffizient ist in Grammen und Kubikzentimetern angegeben.

Der in Volumeneinheiten ausgedrückte Absorptionskoeffizient ist in Anbetracht dessen, dass der Flüssigkeitsdampf mit 0° Temperatur und 760 mm Spannung in Wirklichkeit nicht darstellbar ist, ein scheinbarer. Ich berechnete ihn aus dem in Grammen ausgedrückten Ab-

sorptionskoeffizienten, indem angenommen wurde, dass die Molekularmenge der Verbindung im Gaszustande 22·42 normalen Litern entspreche.

t	Dampftension mm	Lösendes Wasser ccm	Gelöste Menge	1000 ccm Wasser lösen	Absorptionskoeffizient in g	Absorptionskoeffizient in ccm
			Methylenchlorid, CH_2Cl_2. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 41°.			
0°	147·4	156·0	2·676 ccm = 3·687 g	23·63	0·1219	32·14
10°	229·7	156·0	2·436 ccm = 3·308 g	21·21	0·0702	18·51
20°	348·9	156·3	2·328 ccm = 3·119 g	19·96	0·0435	11·47
30°	511·4	156·7	2·321 ccm = 3·071 g	19·60	0·0291	7·69
			Chloroform, $CHCl_3$ (trocken). Siedepunkt 61·7°.			
0°	61·0	174·2	1·207 ccm = 1·841 g	10·57	0·1319	24·72
10°	100·0	174·2	1·042 ccm = 1·570 g	9·01	0·0693	12·98
20°	158·4	174·5	0·958 ccm = 1·425 g	8·17	0·0396	7·42
30°	240·0	174·9	0·931 ccm = 1·367 g	7·82	0·0249	4·67
			Chloroform, $CHCl_3$ (feucht). Siedepunkt 61·7°.			
0°	61·0	174.2	1·213 ccm = 1·851 g	10·62	0·1325	24·92
10°	100·0	174·2	1·035 ccm = 1·560 g	8·95	0·0688	12·93
20°	158·4	174·5	0·961 ccm = 1·430 g	8·20	0·0397	7·47
30°	240·0	174·9	0·920 ccm = 1·352 g	7·73	0·0246	4·63
			Tetrachlormethan, CCl_4. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 76·7°.			
0°	33·4	174·2	0·104 ccm = 0·170 g	0·97	0·0222	3·23
10°	56·3	174·2	0·090 ccm = 0·145 g	0·83	0·0113	1·64
20°	91·3	174·5	0·087 ccm = 0·139 g	0·80	0·0066	0·97
30°	141·1	174·9	0·095 ccm = 0·148 g	0·85	0·0046	0·67
			Methylenbromid, CH_2Br_2. Merckscbes Präparat. Siedepunkt 97·8°.			
0°	11·5	174·2	0·804 ccm = 2·044 g	11·73	0·7754	99·86
10°	20·4	174·2	0·794 ccm = 1·997 g	11·46	0·4270	54·99
20°	34·7	174·5	0·803 ccm = 1·999 g	11·46	0·2511	32·33
30°	56·4	174·9	0·831 ccm = 2·049 g	11·71	0·1577	20·31
			Methyljodid, CH_3J. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 42·8°.			
0°	141·2	174·2	1·168 ccm = 2·728 g	15·65	0·0843	13·31
10°	220·2	174·2	1·093 ccm = 2·520 g	14·46	0·0500	7·88
20°	331·4	174·5	1·085 ccm = 2·470 g	14·16	0·0325	5·13
30°	483·4	174·9	1·109 ccm = 2·489 g	14·23	0·0224	3·53

t	Dampf-tension mm	Lösendes Wasser ccm	Gelöste Menge	1000 ccm Wasser lösen	Absorptions-koeffizient in g	Absorptions-koeffizient in ccm
			Äthylenchlorid, $CH_2Cl.CH_2Cl$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 83·7—84·3°.			
0°	20·6	174·5	1·256 ccm = 1·608 g	9·22	0·3400	76·99
10°	36·6	174·2	1·216 ccm = 1·541 g	8·84	0·1835	41·56
20°	61·0	174·5	1·208 ccm = 1·514 g	8·68	0·1082	24·49
30°	97·4	174·9	1·271 ccm = 1·575 g	8·90	0·0695	15·72
			Äthylidenchlorid, $CH_3.CHCl_2$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 57°.			
0°	70·1	174·2	0·949 ccm = 1·143 g	6·56	0·0712	16·12
10°	115·3	174·2	0·872 ccm = 1·036 g	5·95	0·0392	8·88
20°	182·1	174·5	0·817 ccm = 0·958 g	5·49	0·0229	5·19
30°	277·2	174 9	0·813 ccm = 0·941 g	5·38	0·0148	3·34
			Äthylbromid, C_2H_5Br. Mercksches Präparat. Siedepunkt 37·7°.			
0°	165·2	174·2	1·261 ccm = 1·858 g	10·67	0·0491	10·08
10°	256·9	174·2	1·157 ccm = 1·681 g	9·65	0·0286	5·87
20°	385·9	174·5	1·109 ccm = 1·591 g	9·12	0·0180	3·69
30°	563·7	174·9	1·102 ccm = 1·560 g	8·92	0·0120	2·47
			Äthyljodid, C_2H_5J. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 72·3°.			
0°	41·0	174·2	0·388 ccm = 0·767 g	4·41	0·0817	11·73
10°	68·1	174·2	0·368 ccm = 0·721 g	4·14	0·0462	6·64
20°	107·1	174·5	0·363 ccm = 0·701 g	4·02	0·0285	4·10
30°	166·2	174·9	0·379 ccm = 0·723 g	4·13	0·0189	2·72
			Propylchlorid, $CH_3CH_2.CH_2Cl$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 4ö·2°.			
0°	115·2	165·3	0·679 ccm = 0·622 g	3·76	0·0248	7·08
10°	183·9	165·4	0·590 ccm = 0·533 g	3·23	0·0133	3·80
20°	280·3	165·6	0·503 ccm = 0·449 g	2·71	0·0073	2·10
30°	414·4	166·0	0·521 ccm = 0·458 g	2·76	0·0051	1·44
			Isopropylchlorid, $(CH_3)_2 : CHCl$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 34·8°.			
0°	191·7	165·3	0·822 ccm = 0·728 g	4·40	0·0175	4·98
10°	291·5	165·4	0·686 ccm = 0·598 g	3·62	0·0094	2·69
20°	435·5	165·6	0·586 ccm = 0·503 g	3·04	0·0053	1·51
30°	629·7	166·0	0·595 ccm = 0·504 g	3·03	0·0037	1·04
			Propylbromid, $CH_3.CH_2.CH_2Br$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 70·8°.			
0°	41·6	174·5	0·375 ccm = 0·521 g	2·98	0·0546	9·94
10°	68·9	174·5	0·334 ccm = 0·458 g	2·63	0·0290	5·28
10°	110·8	174·8	0·316 ccm = 0·429 g	2·45	0·0168	3·06
30°	170·6	175·2	0·321 ccm = 0·430 g	2·46	0·0109	1·99

t	Dampftension mm	Lösendes Wasser ccm	Gelöste Menge	1000 ccm Wasser lösen	Absorptionskoeffizient in g	Absorptionskoeffizient in ccm
			Isopropylbromid, $(CH_3)_2 : CHBr$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 59°.			
0°	69·1	174·5	0·537 ccm = 0·730 g	4·18	0·0460	8.38
10°	111·4	174·5	0·476 ccm = 0·637 g	3·65	0·0249	4·54
20°	175·4	174·8	0·419 ccm — 0·554 g	3·17	0·0137	2·50
30°	264·2	175·2	0·427 ccm = 0·555 g	3·27	0·0091	1·66
			Propyljodid, $CH_3.CH_2.CH_2J$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 100·6°.			
0°	11·7	440·9	0.282 ccm = 0·502 g	1·14	0·0740	9·76
10°	19·6	441·0	0·257 ccm = 0·453 g	1·03	0·0399	5·25
20°	35·1	441·6	0·270 ccm = 0·470 g	1·07	0·0231	3·04
30°	54·8	442·8	0·263 ccm = 0·453 g	1·02	0·0142	1·87
			Isopropyljodid, $(CH_3)_2 : CHJ$. Kahlbaumsches Präparat. Siedepunkt 88·2°.			
0°	21·1	174·5	0·167 ccm = 0·291 g	1·67	0·0602	7·93
10°	34.5	174·5	0·145 ccm = 0·250 g	1·43	0·0315	4·15
20°	56·4	174·8	0·143 ccm = 0·244 g	1·40	0·0188	2·48
30°	88·4	175·2	0·139 ccm = 0·234 g	1·33	0·0115	1·51
			Schwefelkohlenstoff, CS_2. Kahlbaumsches Präparat. Wurde behufs Reinigung mit Quecksilber so lange geschüttelt, bis sich dasselbe nicht mehr schwärzte, sodann mit metallischem Natrium einen Tag lang stehen gelassen und hierauf fraktioniert. Siedepunkt 46°.			
0°	126·4	174·2	0·349 ccm = 0·450 g	2·58	0·0155	4·58
10°	197·6	174·2	0·327 ccm = 0·416 g	2·39	0·0092	2·71
20°	296·6	174·5	0·278 ccm = 0·350 g	2·01	0·0051	1·52
30°	432·6	174·9	0·272 ccm = 0·339 g	1·94	0·0034	1·00

Behufs bequemern Gebrauchs teile ich die in 100 g Wasser gelösten Mengen der Flüssigkeiten in folgender Zusammenstellung mit.

Namen der Verbindung	100 g Wasser lösen bei			
	0°	10°	20°	30°
Methylenchlorid	2·363 g	2·122 g	2·000 g	1·969 g
Chloroform	1·062	0·895	0·822	0·776
Tetrachlormethan	0·097	0·083	0·080	0·085
Methylenbromid	1·173	1·146	1·148	1·176
Methyljodid	1·565	1·446	1·419	1·429
Äthylenchlorid	0·922	0·885	0·869	0·894
Äthylidenchlorid	0·656	0·595	0·550	0·540
Äthylbromid	1·067	0·965	0·914	0·896
Äthyljodid	0·441	0·414	0·403	0·415
Propylchlorid	0·376	0·323	0·272	0·277
Isopropylchlorid	0·440	0·362	0·305	0·304
Propylbromid	0·298	0·263	0·245	0·247
Isopropylbromid	0·418	0·365	0·318	0·318
Propyljodid	0·114	0·103	0·107	0·103
Isopropyljodid	0·167	0·143	0·140	0·134
Schwefelkohlenstoff	0·258	0·239	0·201	0·195

Anwendung der Winklerschen Absorptionsgesetzmässigkeit.

L. W. Winkler stellte eine zwischen der Änderung der Absorptionskoeffizienten der Gase bei verschiedener Temperatur und der Änderung der innern Reibung des Wassers bestehende Gesetzmässigkeit fest.

Die Gültigkeit derselben beweist er in seiner ersten[1]) Abhandlung nur für die zweiatomigen Gase, während sie in der zweiten[2]) für sämtliche Gase erwiesen wird.

Kurz gefasst ist diese Gesetzmässigkeit wie folgt: Der Zusammenhang, welcher zwischen der Änderung der Absorptionskoeffizienten von Gasen — bei wechselnder Temperatur — und der Änderung der innern Reibung des Wassers besteht, kann mit Hilfe der folgenden Formel zum Ausdruck gebracht werden:

$$\frac{\beta_0 - \beta_t}{\beta_0} = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_c} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}.$$

In dieser Formel bedeutet β_0 den Absorptionskoeffizienten des Gases bei 0°, β_t bei anderer Temperatur, μ_0 die relative innere Reibung des Wassers bei 0°, μ_t bei anderer Temperatur, m das Molekulargewicht des betreffenden Gases, und endlich k einen Proportionalitätsfaktor, dessen Wert, im Falle dass die in der Formel enthaltenen übrigen Grössen bekannt sind, leicht zu berechnen ist:

$$k = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_0 - \beta_t} \cdot \sqrt[3]{m}\,.$$

Winkler bestimmte mit Hilfe graphischer Interpolation den Wert k für 1—10atomige Gase und fand, dass sich derselbe mit wachsenden Molekulargewichten vermindert. Die auf diese Weise erhaltenen Werte stimmen mit den auf experimentellem Wege erhaltenen überein. Eine Abweichung konnte nur bei dem idealen Zustand fernstehender Gase festgestellt werden. Während nämlich der Wert „k" bei Gasen, welche den idealen nahe stehen, — wie z. B. O_2, H_2S usw. — gleichbleibt, ohne Rücksicht darauf, ob die betreffende Temperatur 0° näher oder entfernter rückt, wächst bei Gasen, welche den idealen fernstehen, mit dem Ansteigen der Temperatur der Wert des k um ein weniges. In nachstehenden Tabellen teile ich den Proportionalitätsfaktor mit, welchen ich aus meinen Versuchsergebnissen mit Hilfe der obigen Formel berechnet habe. Die Werte der relativen innern Reibung[3]):

---

[1]) Diese Zeitschr. **9, 171** (1892). Berichtigung **10, 144** (1892).

[2]) Vorangehende Abhandlung.

[3]) Die Daten der innern Reibung des Lösungsmittels können nur dann anstatt

$0^0 = 100{\cdot}0, \quad 10^0 = 73{\cdot}3, \quad 20^0 = 56{\cdot}2, \quad 30^0 = 44{\cdot}9,$
sind dem Werke: „Physik.-chemische Tabellen“ (2. Aufl.) von Landolt-Börnstein entnommen.

Die in den Tabellen zwischen [ ] Klammern enthaltenen Zahlen sind aus den von Winkler bestimmten, zum Teil noch nicht publizierten Absorptionskoeffizienten berechnet und vergleichungshalber mitgeteilt.

Da die Löslichkeit des C_2H_5Cl noch nicht erforscht ist, wurde dessen Wert k durch Interpolation aus den übrigen Daten berechnet und zur Unterscheidung zwischen ( ) Klammern gesetzt.

Über den einzelnen Tabellen sind die von Winkler durch graphische Interpolation erhaltenen Werte des k angegeben.

Name der Verbindung	Werte des k		
	0—10°	0—20°	0—30°
Verbindungen mit drei Atomen. $k = 3{\cdot}2$.			
Kohlendioxyd [1]	3·15	3·16	3·16
Kohlenoxysulfid	[2·80]	[2·96]	[3·09]
Schwefelkohlenstoff	2·77	2·77	2·99
Verbindungen mit fünf Atomen. $k = 2{\cdot}7$.			
Methan	[2·70]	[2·72]	[2·76]
Methylchlorid	[2·75]	[2·91]	[3·01]
Methylenchlorid	2·77	3·00	3·18
Chloroform	2·74	3·08	3·33
Tetrachlormethan	2·91	3·35	3·72
Methylenbromid	3·32	3·62	3·86
Methyljodid	3·42	3·72	3·91
Verbindungen mit acht Atomen. $k = 2{\cdot}6$.			
Äthan	[2·49]	[2·61]	[2·70]
Äthylchlorid	(2·63)	(2·84)	(2·95)
Äthylenchlorid	2·68	2·97	3·20
Äthylidenchlorid	2·75	3·06	3·21
Äthylbromid	2·91	3·35	3·72
Äthyljodid	3·31	3·62	3·86
Verbindungen mit elf Atomen. $k = 2{\cdot}5$.			
Propan	—	[2·5]	—
Propylchlorid	2·48	2·66	2·96

der Daten der Lösung gelten, wenn sich die Flüssigkeiten nur in geringem Masse lösen, und hierdurch die innere Reibung des reinen Lösungsmittels nicht merkliche Veränderung erleidet.

[1]) Bohr, Wied. Ann. **68**, 504 (1899).

Name der Verbindung	Werte des k		
	0—20°	0—20°	0—30°
Isopropylchlorid	2·49	2·70	2·99
Propylbromid	2·83	3·15	3·43
Isopropylbromid	2·90	3·11	3·42
Propyljodid	3·21	3·52	3·77
Isopropyljodid	3·10	3.53	3·77

Aus den Daten der obigen Tabelle ist ersichtlich, dass der Wert für k bei den Halogenverbindungen mit gleicher Atomzahl stufenweise wächst, während er bei den Schwefelderivaten des CO_2 abnimmt. Dem Werte „k" des gasförmigen Gliedes in der betreffenden Reihe steht der k-Wert des nachfolgenden Chlorderivats am nächsten, wird mit wachsendem Molekulargewichte immer grösser und erreicht die höchste Stufe bei den Jodderivaten.

Wir sehen ferner, dass der Wert für k bei derselben Verbindung mit dem Wachsen der Temperaturdifferenz grösser wird, während er dem Gesetze entsprechend gleich bleiben sollte. Jedoch nahm Winkler dieses Wachsen des Wertes „k" schon bei den weniger vollkommenen Gasen wahr, so dass dies bei den Flüssigkeitsdämpfen umsomehr eintreffen musste.

Aus der Formel, welche die Änderung der Absorptionskoeffizienten bei wechselnder Temperatur ausdrückt, folgt, dass bei Gasen mit gleicher Atomzahl die der Temperatur entsprechende prozentuelle Verminderung der Absorptionskoeffizienten den gleichen Wert besitzen muss. Dies wurde von Winkler[1]) für N_2 und CO experimentell nachgewiesen.

Die nachstehende Tabelle enthält die durch Temperaturänderung bedingte prozentuelle Änderung der Absorptionskoeffizienten für einige vom Standpunkte der Absorption isomere Gase, sowie für mehrere von mir untersuchte isomere Flüssigkeiten.

t	Die prozentuelle Verminderung der Absorptionskoeffizienten	
	N_2 *Winkler*[2])	CO *Winkler*[3])
0—10°	20·91 %	20·38 %
0—20°	34·33	34·44
0—30°	42·93	43·51
0—40°	49·62	49·82
0—50°	53·70	54·34
0—60°	56·47	57·93

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 171 (1892).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3602 (1891).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1408 (1901).

t	Die prozentuelle Verminderung des Absorptionskoeffizienten	
	CO_2 *Bunsen-Henrich*[1])	N_2O. *Carius-Henrich*[2])
0—10°	31·36 %	29·96 %
0—20°	48·41	48·86
	CO_2 *Bohr*[3])	N_2O *Walther Roth*[4])
0—10°	30·30 %	30·65 %
0—20°	48·75	51·32
	Äthylenchlorid	Äthylidenchlorid
0—10°	46·03 %	44·92 %
0—20°	68·18	67·80
0—30°	79·57	79·28
	Propylchlorid	Isopropylchlorid
0—10°	46·28 %	46·00 %
0—20°	70·40	69·63
0—30°	79·62	79·03
	Propylbromid	Isopropylbromid
0—10°	46·89 %	45·86 %
0—20°	69·17	70·16
0—30°	79·94	80·20
	Propyljodid	Isopropyljodid
0—10°	46·15 %	47·66 %
0—20°	68·84	68·69
0—30°	80·87	80·96

Aus den angeführten Daten ist ersichtlich, dass die Verminderungen der Absorptionskoeffizienten — innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler — die gleichen sind, woraus hervorgeht, dass für Flüssigkeiten ebenso, wie für Gase: die durch Steigen der Temperatur hervorgerufenen Verminderungen der Absorptionskoeffizienten bei Verbindungen mit gleicher Atomzahl und Molekulargewicht, also vom Standpunkte der Absorption isomeren Gasen oder Dämpfen, dieselben sind.

Auf Grund der ausgeführten Versuche gelangen wir sonach zu dem Schlusse, dass die Gesetzmässigkeiten, welche Winkler für die Änderungen der Gasabsorptionskoeffizienten bei wechselnder Temperatur

[1]) Bunsen, Lieb. Ann. **93**, 1 (1855). — Henrich. Diese Zeitschr. **9**, 435 (1892).

[2]) Carius, Lieb. Ann. **94**, 129 (1855). — Henrich, Diese Zeitschr. **9**, 435 (1892).

[3]) Wied. Ann. **68**, 504 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **24**, 123 (1897).

fand, auch bei dem Lösen von Flüssigkeiten im Wasser ihre Gültigkeit behalten, woraus folgt, dass die Lösung der Flüssigkeiten im Wasser ebenso eine Absorptionserscheinung ist, wie das Lösen der Gase.

Ich erachte es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. L. W. Winkler auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung und die wohlgemeinten Ratschläge, womit er den Erfolg meiner Arbeit ermöglichte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Studien zur chemischen Affinität. I[1]).

Von

J. N. Brönsted.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Theorie. Berechnung der Affinität.

Es ist wohl heute allgemein anerkannt, dass nicht die Wärmetönung eines chemischen Vorgangs, sondern die maximale äussere Arbeit das Mass der chemischen Affinität darstellt. Für die Affinitätslehre dürften daher systematische Bestimmungen der Werte dieser Arbeit als eine Aufgabe grösster Wichtigkeit erscheinen. Wenn man nun dennoch das Gebiet der Affinitätsbestimmungen nur sehr wenig durchgeforscht findet, muss man diese Tatsache durch die Schwierigkeit und Unzuverlässigkeit der meisten der zur Verfügung stehenden Methoden erklären.

Für die Ermittlung der Affinität — ich benutze dieses Wort, um die in maximo zu gewinnende äussere Arbeit zu bezeichnen — sind jedoch die thermochemischen Daten von grosser Bedeutung. Die Kenntnis vereinzelter Werte der Wärmetönung gibt uns freilich keine Auskunft über die betreffenden Affinitäten; wenn aber die Temperaturkurve der Wärmetönung bekannt ist, lässt sich auch die Affinitätskurve über die ganze Temperaturskala berechnen, wenn nur der Wert der Affinität bei einer einzigen Temperatur bestimmt worden ist.

Besonders leicht wird diese Berechnung oder vielmehr die experimentellen Untersuchungen, die den Berechnungen zugrunde liegen, wenn der betrachtete Vorgang eine sogenannte Umwandlungstemperatur besitzt, d. h. wenn die Reaktionsaffinität bei irgend einer Temperatur Null wird. Es handelt sich dann nur darum, diese Umwandlungstemperatur zu bestimmen, was gewöhnlich viel einfacher ist, als die Bestimmung der Affinität bei andern Temperaturen.

Wir wollen vorläufig nur diesen Fall betrachten und suchen dann einen expliciten Ausdruck für die Reaktionsaffinität, indem wir die

---

[1]) Die Abhandlung enthält die Hauptergebnisse einer in: D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter, F. R. Nat. og math. Afd. II, 3 (1904) mitgeteilten Arbeit, wo über Einzelheiten nachgesehen werden muss.

Kurve der Reaktionswärme und die Umwandlungstemperatur als bekannt ansehen.

Es sei die absolute Temperatur T, die Umwandlungstemperatur T_0, die Wärmeabsorption Q (bei $T_0 : Q_0$) und die Affinität A; ferner die Wärmekapazität des Anfangssystems c_1 und des gebildeten Systems c_2, deren Differenz $c_1 - c_2$ zunächst als konstant angesehen wird. Wir haben dann nach den Hauptsätzen der Thermodynamik:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A + Q}{T}, \tag{1}$$

und:

$$\frac{dQ}{dT} = c_2 - c_1. \tag{2}$$

Durch Differentiation erhält man:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{c_2 - c_1}{T}. \tag{3}$$

Wir finden nunmehr durch Integration:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dT} &= \int (c_2 - c_1) \frac{dT}{T}, \\ \frac{dA}{dT} &= (c_2 - c_1) \ln T + k. \end{aligned} \tag{4}$$

Zur Bestimmung der Konstante k hat man bei der Umwandlungstemperatur:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0}{T_0} = (c_2 - c_1) \ln T_0 + k,$$

also:

$$k = \frac{Q_0}{T_0} - (c_2 - c_1) \ln T_0.$$

Durch Einführung dieses Wertes von k in (4) ergibt sich:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_0}.$$

Durch Integration oder einfacher durch Einführung des Wertes von $\frac{dA}{dT}$ in (1) findet man:

$$\frac{A + Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_0},$$

oder:

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]. \tag{5}$$

Mittels dieser Formel berechnet sich A bei allen Temperaturen, bei denen der Ausdruck für Q gültig bleibt. Wenn eine Änderung der Wärmekapazitäten stattfindet, und allgemein die Wärmetönung durch

die Formel: $Q = f(T)$ ausgedrückt werden kann, erleidet die Formel (5) eine entsprechende Abänderung. Hat man z. B.

$$c_2 - c_1 = \alpha + \beta(T - T_0),$$

so ergibt sich der Ausdruck:

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + \alpha\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right] + \frac{\beta}{2}\left[T^2 - T_0^2 - 2\,T T_0 \ln \frac{T}{T_0}\right]$$

usw. Ebenso sind die Änderungen leicht in Rechnung zu ziehen, die dadurch auftreten, dass nicht eine Umwandlungstemperatur, sondern der Wert der Affinität bei einer bestimmten Temperatur gegeben ist.

Die Entwicklung der allgemeinern Formeln, sowie die genauere Besprechung ihrer Folgerungen, die durch eine graphische Darstellung der Kurven sehr übersichtlich werden, darf einer spätern Abhandlung vorbehalten werden. Es sei hier nur ein besonders wichtiger Punkt berührt. Setzt man in Gleichung (5) $A = 0$, so erhält man:

$$(T - T_0)\frac{Q_0}{T_0} = (c_1 - c_2)\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right].$$

Als die erste Wurzel in dieser Gleichung finden wir natürlich $T = T_0$. Man kann aber leicht sehen, dass in gewissen Fällen eine zweite Wurzel auftreten muss. Betrachten wir nämlich die Vorgänge, bei welchen Q_0 positiv ist, so muss mit sinkender Temperatur das Glied $(T - T_0)\frac{Q_0}{T_0}$ immer kleiner werden. Das Glied $\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right]$ ist nun, wie leicht ersichtlich, immer positiv und wächst kontinuierlich mit sinkender Temperatur. Wenn eine zweite Wurzel existiert, muss also $c_1 - c_2$ negativ sein. Dies ist aber nicht ausreichend, denn es ist auch nötig, dass das zweite Glied der Gleichung (5) beim absoluten Nullpunkte grösser wird als das erste. Mit andern Worten, man muss haben:

$$\lim_{T=0}\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right](c_2 - c_1) > Q_0.$$

Weil nun bekanntlich $\lim_{x=0}(x \ln x) = 0$, wird die Ungleichung in die folgende verwandelt:

$$T_0(c_2 - c_1) > Q_0,$$

und diese drückt augenscheinlich nichts anderes aus, als dass die Wärmetönung zwischen der gewöhnlichen Umwandlungstemperatur und dem absoluten Nullpunkte durch den Nullwert geht. Dies wird also die Bedingung für das Auftreten eines zweiten Umwandlungspunktes.

Weil diese Bedingung bei manchen chemischen und physikalischen Vorgängen erfüllt ist, darf man im voraus das Auftreten eines zweiten Umwandlungspunktes in vielen Fällen erwarten.

II. Versuche. Die allotrope Umwandlung des Schwefels.

Für die Prüfung der Theorie bei einfachen Vorgängen wurde die allotrope Umwandlung: $\text{Schwefel}_{\text{okt.}} \rightleftarrows \text{Schwefel}_{\text{prism.}}$ untersucht. Man kann hier die Umwandlungsaffinität durch Löslichkeitsbestimmungen berechnen, wie später (S. 378) beschrieben werden soll. Zunächst handelt es sich um eine Bestimmung der Umwandlungswärme und ihre Änderung mit der Temperatur.

1. Die Umwandlungswärme des Schwefels.

Verschiedene Angaben über diese Grösse liegen in der Literatur vor. Sie beträgt für 1 g Schwefel nach:

Mitscherlich[1])	2·27	kleine	Kal.	(gew. Temperatur)
Thomsen[2])	20	„	„	„ „
Favre und *Silbermann*[3])	70	„	„	„ „
Reicher[4])	2·5	„	„	(Umwandlungstemperatur)
Tammann[5])	3·12	„	„	„
Person und *Brodie*[6])	— 3·1	„	„	(ca. 117°)

Die Werte von Reicher und Tammann sind aus der Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom Drucke berechnet. Der negative Wert hat sich aus den Bestimmungen der Schmelzwärme der beiden Modifikationen ergeben. Unter den drei übrigen Bestimmungen verdient natürlich diejenige von Thomsen im voraus am meisten Zutrauen. Doch muss angeführt werden, dass die Versuche von Thomsen (Bestimmung der Verbrennungswärme der beiden Modifikationen) nicht die Bestimmung der Umwandlungswärme bezwecken und auch dazu sehr ungeeignet sind.

Eine Neubestimmung schien jedenfalls notwendig. Als besonders geeignet für dieses Ziel wurde das Eiskalorimeter gewählt. Bei der Ausführung der Versuche wurde im besondern darauf Gewicht gelegt, die

---

[1]) Bericht der Verhandl. der königl. preuss. Akad. der Wissensch. 1852, 636. — Journ. f. prakt. Chemie **58**, 239 (1853).

[2]) Thermochemische Untersuchungen II, 247.

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **37**, 434 (1852).

[4]) Zeitschr. f. Krystallographie **8**, 593 (1884).

[5]) Kristallisieren und Schmelzen 275 (1903).

[6]) Siehe ebendas. 279.

nachteiligen Temperaturunterschiede innerhalb und ausserhalb des Kalorimetergefässes zu beseitigen, was mittels eines variablen Quecksilberdrucks zu erreichen war. Die Umwandlung des prismatischen Schwefels (durch Kristallisation aus dem Schmelzflusse erhalten) wurde durch eine im Kalorimeter befindliche Schicht von Chloroform hervorgebracht, und die entwickelte Wärme durch die Bewegung des Quecksilberfadens in einer Kapillare bekannter Dimensionen gemessen. Bei der Berechnung ist die Zahl 0·01545 angenommen als das Gewicht (in g) Quecksilber, das einer Kalorie entspricht. Die Resultate sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1.

Schwefel	Wärmetönung	Wärmetönung pro g
3·820 g	9·018 kal.	2·36 kal.
3·431	8·246	2·40
2·877	7·002	2·44
2·914	7·143	2·45
3·807	8·935	2·35
		2·40

Bei den in der ersten Spalte angeführten Zahlen ist der Gehalt an „unlöslichem“ Schwefel in Abzug gebracht[1]. Der Mittelwert der Bestimmungen: 2·40 kal. pro Gramm ist von dem von Mitscherlich gefundenen nicht weit entfernt.

2. Umwandlungswärme und Umwandlungsaffinität.

Um die Umwandlungsaffinität nach Formel (5) berechnen zu können, muss neben der Wärmetönung auch ihr Temperaturkoeffizient bekannt sein. Nach Tammann[2] beträgt die Umwandlungswärme bei der Umwandlungstemperatur 3·12 kal.: es ist also:

$$\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2 = \frac{0{\cdot}72}{95{\cdot}4} = 0{\cdot}0075.$$

Ferner hat Regnault[3] $c_1 = 0{\cdot}1844$, $c_2 = 0{\cdot}1776$, also $c_1 - c_2 = 0{\cdot}0068$ gefunden, was mit dem oben angeführten Wert übereinstimmt. Wir setzen $c_1 - c_2 = 0{\cdot}0072$.

Mit diesen Werten erhält man nach Formel (5) die folgenden Resultate (siehe nächste Seite):

In dieser Tabelle ist $a = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0}$, also der Betrag der Umwandlungsaffinität, wenn keine Änderung der Umwandlungswärme stattfinde.

[1] Die prismatischen Kristalle enthielten etwa 2—3% „unlöslichen“ Schwefel.
[2] Loc. cit.
[3] Siehe Thomsen, Thermochemische Untersuchungen II, 282.

b ist gleich $(c_2 - c_1)\left(T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right) = A - a$. Unter n ist der Wert von $\frac{100 b}{A}$ verzeichnet. Diese Grösse wächst schnell mit der Entfernung der Versuchstemperatur von der Umwandlungstemperatur. Nur unweit dieser Temperatur lässt sich also A nach der einfachen Formel $A = Q \cdot \frac{T - T_0}{T_0}$ berechnen.

Tabelle 2.

t	T	$T - T_0$	a	b	A	n
0	273	− 95·4	0·8079	− 0·0976	0·7103	13·7
20	293	75·4	0·6386	0·0598	0·5788	10·3
40	313	55·4	0·4692	0·0316	0·4376	7·2
60	333	35·4	0·2998	0·0127	0·2871	4·4
80	353	15·4	0·1304	0·0023	0·1281	1·8
100	373	+ 4·6	0·0389	0·0002	− 0·0391	0·5
120	393	24·6	0·2083	0·0057	0·2140	2·5
140	413	44·6	0·3777	0·0187	0·3964	4·7

Die direkte Bestimmung der Umwandlungsaffinität wurde, wie schon erwähnt, durch Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt. Bei dieser Methode ist es doch notwendig, die Molekulargrösse des Schwefels in Lösung zu kennen, und die betreffenden Versuche müssen daher zunächst besprochen werden.

3. Molekulargewicht des Schwefels in Lösung.

Das Molekulargewicht des gelösten Schwefels in verschiedenen Lösungsmitteln ist vielfach bestimmt worden. Von den verschiedenen Autoren[1]) sind nicht immer dieselben Werte erhalten, die Angaben stimmen aber darin überein, dass eine starke Association gewöhnlich vorhanden ist. Wie beim Schwefeldampf[2]) darf wohl S_8 als das normale Schwefelmolekül in Lösung betrachtet werden.

Für Lösungen in Benzol und Chloroform habe ich das Molekulargewicht des Schwefels nach folgender Methode bestimmt. Es wurde die

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. **5**, 80 (1890). — Sakurai, Journ. Chem. Soc. **61**, 889 (1892). — Helff, Diese Zeitschr. **12**, 196 (1893). — Guglielmo, Chem. Centralblatt 1893, I, 6. — Orndorff und Terrasse, Chem. Centralblatt 1896, I, 949. — Aronstein und Meihuizen, Verh. d. kon. Akad. d. Wetensch. Juli-Sept. (1898). — Pekár, Diese Zeitschr. **39**, 433 (1901). — Popow, Physik.-chem. Centralblatt **1**, 10 (1903—1904). — Timofejew, Physik.-chem. Centralblatt **1**, 10 (1903—1904).

[2]) Bleier und Kohn, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 50 (1900). — Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2490 (1901).

Löslichkeit des Schwefels in den genannten Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und die molekulare Lösungswärme aus den gefundenen Daten mittels der bekannten Formel:

$$\frac{d \cdot \ln s}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

berechnet. Ferner wurde die atomare Lösungswärme λ' kalorimetrisch bestimmt. Die Zahl der Schwefelatome in einem Molekül wurde dann als Quotient $\nu = \frac{\lambda}{\lambda'}$ berechnet.

Die Bestimmung der Lösungswärme geschah mit einem gewöhnlichen Messingkalorimeter und ergab die in Tabelle 3 verzeichneten Resultate; es bedeuten hier V das Volumen des Lösungsmittels, p das Schwefelgewicht, Δt die Temperaturerniedrigung, λ'' die berechnete Wärmeabsorption.

Tabelle 3.

V	p	Δt	λ''	λ'
		Benzol.		
300 ccm	2·169 g	0·330°	45·3 kal.	668 kal.
400	3·420	0·415	71·6	670
400	2·502	0·299	51·7	662
			Mittel	667
		Chloroform.		
400 ccm	3·002 g	0·357°	60·4 kal.	643 kal.
400	2·951	0·349	58·9	637
			Mittel	640

Die Werte von λ' sind etwas kleiner als die von Pickering[1]) gefundenen (690 und 697 kal.).

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde etwa 1 g Schwefel mit 25 ccm Lösungsmittel bei konstanter Temperatur geschüttelt. Nach zwei bis drei Stunden wurde der Schwefelgehalt durch Abdampfen einer gewogenen Menge der Lösung bestimmt. In dieser Weise wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Tabelle 4.

t	s
Benzol:	
15·17°	0·1480 g
19·29	0·1692
Chloroform:	
12·25°	0·0744 g
19·29	0·0918

[1]) Journ. Chem. Soc. 1888, (1) 865.

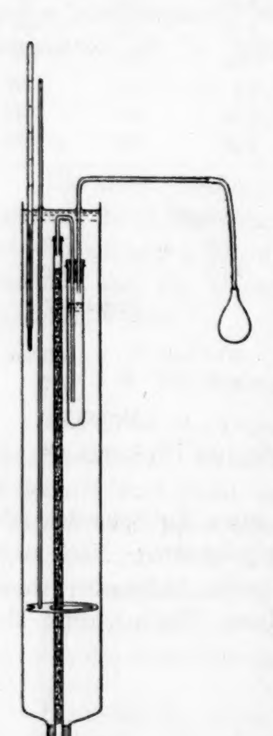
s bedeutet den Schwefelgehalt in 10 g der Lösung. Führt man nun diese Werte in die integrierte Formel:

$$\lambda = 4{\cdot}58 \cdot \frac{T_1 T_2 . \ln \frac{s_1}{s_2}}{T_1 - T_2} \cdot \text{kal.}$$

ein, so berechnet sich für Benzol $\lambda = 5444$ kal., für Chloroform $\lambda = 4952$ kal., und man erhält mithin:

$$\text{für Benzol: } \nu = \frac{5444}{667} = 8{\cdot}16$$

$$\text{für Chloroform: } \nu = \frac{4952}{640} = 7{\cdot}74.$$



Man darf also annehmen, dass das Molekulargewicht des Schwefels in den genannten Lösungsmitteln der Normalformel S_8 entspricht.

4. Löslichkeitsverhältnis des oktaedrischen und prismatischen Schwefels.

Wie zuerst von Mitscherlich[1]) beobachtet ist, wird die Umwandlung des prismatischen Schwefels in oktaedrischen durch Zusatz eines Lösungsmittels sehr beschleunigt. Es hat sich auch als unmöglich erwiesen, die Löslichkeitsbestimmungen beim prismatischen Schwefel in gewöhnlicher Weise auszuführen, weil die Umwandlung zu schnell erfolgt. Es hat sich aber ergeben, dass mittels eines etwas abgeänderten Verfahrens brauchbare Resultate zu erhalten sind.

Der Apparat, den ich verwandte, und welcher in der nebenstehenden Figur wiedergegeben ist, bestand aus einer 40 cm langen und etwa 1 cm lichten Glasröhre, die in einem unten verjüngten Glaszylinder in der aus der Figur ersichtlichen Weise befestigt war. Der Zylinder wurde mit Wasser beschickt, dessen Temperatur durch Zusatz von heisserm oder kälterm Wasser geregelt werden konnte. Es war mit Rührer und Thermometer versehen. Die Röhre wurde mit kleinen Kristallen prismatisches Schwefels gefüllt, und es

---

[1]) Loc. cit.

wurde dann, wenn Temperaturgleichgewicht eingetreten war, das in einer Probierröhre gleichfalls im Bade befindliche Lösungsmittel mittels eines kleinen Gummiballons durch die Röhre gepresst. Das Lösungsmittel wurde während des Durchströmens — das gewöhnlich etwa 1—1½ Minuten dauerte — mit prismatischem Schwefel gesättigt und wurde unten in einer kleinen Flasche bekannten Volumens aufgesammelt.

Dass man in dieser Weise wirklich gesättigte Lösungen darstellen kann, ist in erster Linie der ungewöhnlich grossen Lösungsgeschwindigkeit des Schwefels zu verdanken. Ferner wird durch die grosse Oberfläche der Schwefelkristalle und die verhältnismässig kleine Menge des Lösungsmittels die Erreichung des Gleichgewichts erleichtert. Wird oktaedrischer Schwefel verwendet, erhält man auch dieselben Werte der Löslichkeit wie nach der gewöhnlichen Methode, obwohl die Einzelbestimmungen schwankender sind.

In Tabelle 5 sind die gefundenen Löslichkeiten verzeichnet; s bedeutet hier die in 10 ccm Lösung enthaltene Schwefelmenge in Grammen ausgedrückt:

Tabelle 5.

Lösungsmittel	t	$s_{prism.}$	$s_{okt.}$	$\frac{s_{prism.}}{s_{okt.}}$
Benzol	18·6	0·2004	0·1512	1·32
	25·3	0·2335	0·1835	1·27
Chloroform	0	0·1101	0·0788	1·40
	15·5	0·1658	0·1253	1·33
	40·0	0·29	0·24	1·2
Äthyläther	0	0·0113	0·0080	1·41
	25·3	0·0256	0·0200	1·28
Äthylbromid	0	0·0852	0·0611	1·40
	25·3	0·1676	0·1307	1·28
Äthylformiat	0	0·0028	0·0019	1·4
Äthylalkohol	25·3	0·0066	0·0052	1·3

Aus der Tabelle geht hervor, dass das Löslichkeitsverhältnis vom Lösungsmittel unabhängig ist, und man darf daher für alle benutzten Lösungsmittel die Molekulargrösse S_8 annehmen.

Wir haben nun die nötigen Daten, um die nach der Formel (5) berechneten Werte der Umwandlungsaffinität zu prüfen. Wenn man die Gasgesetze anwendet, wird nämlich die molekulare Umwandlungsaffinität durch den Ausdruck:

$$A_{mol.} = 1{\cdot}99\,.\,T.\ln\left(\frac{s_{prism.}}{s_{okt.}}\right).\,\text{kal.}$$

bestimmt. Für 1 g Schwefel erhält man in dieser Weise die unter A''

in Tabelle 6 verzeichneten Werte, wo die Werte A' nach Formel (5) berechnet sind.

Tabelle 6.

t	A'	A''
0	0·710	0·718
15·5	0·601	0·639
18·6	0·588	0·629
25·3	0·533	0·569

In Betracht des grossen Einflusses, welchen Veränderungen im Löslichkeitsverhältnis auf die Werte von A ausüben, neben der Unsicherheit, die die Verwendung der Gasgesetze mit sich führt, muss man die Übereinstimmung als völlig ausreichend bezeichnen.

5. Die Umwandlungsaffinität oberhalb der Umwandlungstemperatur.

Setzt man voraus, dass die Schwefelmodifikationen durch Druckänderungen in demselben Masse zusammengedrückt werden, lässt sich die Umwandlungsaffinität aus dem Umwandlungsdruck und der Volumenänderung bei der Umwandlung berechnen. Diese Methode ist oberhalb 95·4° zu verwenden, weil hier der Umwandlungsdruck positiv ist.

Reicher[1]), dessen Arbeit schon erwähnt ist, hat $\frac{dp}{dT}$ (p bedeutet Umwandlungsdruck) bestimmt und findet: $\frac{dp}{dT} = 19$ Atm. $= 20 \frac{\text{Kilo}}{\text{qcm}}$. Ferner hat er diesen Koeffizient aus der bekannten Formel:

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T \,.\, \Delta v}{424 \,.\, r},$$

(r ist die Umwandlungswärme) berechnet und findet gute Übereinstimmung.

Nun sind aber nach Tammann[2]) die Koordinaten der Umwandlungskurve durch die Formel:

$$p = 26{\cdot}87\,(t - 95{\cdot}4) - 0{\cdot}042\,(t - 95{\cdot}4)^2 \left(\frac{\text{Kilo}}{\text{qcm}}\right)$$

wiedergegeben, während $\Delta v = 0{\cdot}01395$ ccm unabhängig von der Temperatur gefunden wurde. Man berechnet aus dieser Formel für $t = 95{\cdot}4°$:

$$\frac{dp}{dT} = 26{\cdot}87 \frac{\text{Kilo}}{\text{qcm}} \quad \text{und} \quad r = 3{\cdot}12 \text{ kal.},$$

während Reicher $r = 2{\cdot}52$, $\Delta v = 0{\cdot}0126$ und $\frac{dp}{dT} = 20 \frac{\text{Kilo}}{\text{qcm}}$, also

[1]) Loc. cit.

[2]) Kristallisieren und Schmelzen 274.

durchaus zu niedrige Werte in seiner Formel benutzt. Die gefundene Übereinstimmung ist dann wohl als eine ziemlich zufällige anzusehen[1]).

Berechnet man die Umwandlungsaffinität aus der Formel: $A_T = p_T.\Delta v$ (A''), und aus Formel (5) (A'), so findet man die folgenden Zahlen:

Tabelle 7.

t	A'	A''
95·4	0	0
100	— 0·0405	— 0·0403
110	0·1305	0·1288
120	0·2221	0·2082
130	0·3157	0·2880
140	0·4110	0·3651
150	0·5086	0·4395

Nur unweit der Umwandlungstemperatur geben also die beiden Berechnungsweisen dieselben Resultate, und es müssen dann eine oder mehrere der Voraussetzungen für die Berechnungen unstatthaft sein. Dass jedenfalls die Formel: $A_T = p_T \Delta v$ nicht genau zutreffen kann, und dass mithin die Kompressionsarbeit eine nicht zu vernachlässigende Grösse besitzt, wird man auch leicht durch die folgende Betrachtung einsehen können: Weil $c_{\text{prism.}} > c_{\text{okt.}}$, muss $\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{1}{T}(c_{\text{okt.}} - c_{\text{prism.}})$ negativ sein; ferner ist nach der Interpolationsformel $\frac{d^2p}{dT^2} = -0{\cdot}004$ und $\Delta v = -0{\cdot}013\,95$. Also muss, wenn die Beziehung $A_T = p_T \Delta v$ gültig wäre, $\frac{d^2A}{dT^2} = \Delta v \,.\, \frac{d^2p}{dT^2}$ positiv sein, was der genannten Relation zwischen $c_{\text{prism.}}$ und $c_{\text{okt.}}$ widerstreitet.

Bemerkungen über eine Arbeit von Julius Meyer.

Über das Verhältnis der Löslichkeiten des oktaedrischen und prismatischen Schwefels hat neulich Julius Meyer[2]) Versuche angestellt, deren Ergebnisse mit den meinigen gar nicht übereinstimmen. Die benutzte Methode ist auch eine andere, indem die gesättigte Lösung vom oktaedrischen Schwefel in gewöhnlicher Weise, vom prismatischen Schwefel dagegen durch Kristallisation aus übersättigten Lösungen erhalten wurden. In dieser Weise findet Meyer bei den Lösungsmitteln Benzol, Chloroform und Äther das Löslichkeitsverhältnis im Mittel 1·005 und

---

[1]) Tammann scheint dieses nicht bemerkt zu haben. Er gibt an: $r = 2{\cdot}678$ kal.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 140 (1903).

1·006 bei bzw. 25·1 und 13·3°, während ich zwischen 0° und 25·3°: 1·40 bis 1·27 fand.

Um die Resultate der Forderungen der Thermodynamik gegenüber zu prüfen, wendet Meyer die bekannte Formel:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

an. Für Q muss die Umwandlungswärme eingesetzt werden. Von den vorliegenden Daten werden die von Thomsen und von Favre und Silbermann benutzt, allein Herr Meyer verwechselt grosse und kleine Kalorien und setzt die Werte 6·4 und 23 statt 640 und 1400 in die Formel hinein. Weil nun aber die letztgenannte Zahl ungefähr 20mal zu gross ist, so wären die berechneten Werte für $\ln \frac{c_1}{c_2}$ doch nur etwa dreimal zu niedrig ausgefallen, wenn nicht ein anderer Fehler wegen Unberücksichtigung des Molekularzustands in Lösung zugekommen war. Da dem Schwefelmolekül die Formel S_8 zuerteilt werden muss, während die Berechnungen Meyers für S_1 gelten, müssen die mit Benutzung der Bestimmung von Favre und Silbermann berechneten Zahlen, also im ganzen etwa 25mal zu niedrig ausgefallen sein. Die teilweise Übereinstimmung zwischen den aus der Wärmetönung berechneten und den experimentell ermittelten Werten von $\frac{c_1}{c_2}$ ist nun nur dadurch zu erklären, dass auch die letztern viel zu klein sind, was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt und auch im voraus sehr wahrscheinlich ist.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Referate.

5. Über die Verteilung einer nichtdissociierten Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln von G. Jaeger (Boltzmann-Festschr. 1904, 313). Verf. behandelt die Verteilung eines nichtdissociierbaren Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Durch Einführung passender Annahmen in die Grundformeln der kinetischen Hypothese gelingt ihm die Ableitung des Nernstschen Verteilungssatzes.

K. Drucker.

---

6. Über die Dichteabnahme, welche gewisse Körper infolge starker Kompression zeigen, und über den wahrscheinlichen Grund dieser Erscheinung von W. Spring (Bull. Acad. Belg. 1903, 1066). Verf. und andere Forscher haben früher beobachtet, dass die Dichte mancher Stoffe abnimmt, wenn sie stark komprimiert werden. Er vermutet, dass diese eigentümliche Erscheinung damit zu erklären sei, dass der Stoff sich während der Kompression im flüssigen Zustande befinde. Wenn das richtig ist, darf die Erscheinung nur an solchen Stoffen beobachtet werden, deren Dichte im festen Zustande kleiner ist als im flüssigen. Um dies zu prüfen, bringt Verf. Metalle vorübergehend in den Zustand des Fliessens, indem er sie [wie dies Tammann, Lewkojeff und Werigin (Drud. Ann. **10**, 647, 1903) getan haben] unter Druck aus einer engen Öffnung austreten lässt. Ob die Metalle durch das Pressen verändert sind, wird durch Untersuchung ihrer elektromotorischen Wirksamkeit festgestellt. In der Tat verhält sich *Bi*, das sich beim Schmelzen kontrahiert, umgekehrt wie *Sn*, *Pb*, *Cd* und *Ag*, die eine Dilatation erfahren (nach Bestimmungen vom Verf. und von Kahlbaum).

K. Drucker.

---

7. Über die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichts. 1. Die Änderung des spezifischen Gewichts beim Drahtziehen von Georg W. A. Kahlbaum (Drud. Ann. **14**, 578. 1904). Im Anschluss an ältere Studien teilt Verf. Bestimmungen des spezifischen Gewichts von Platin mit. Die Versuche wurden mit grosser Sorgfalt durchgeführt und dieselben Metallstücke nach jeder Bestimmung in andere Form gebracht, um den Einfluss des Pressens, Schmiedens, Härtens u. s. f. erkennen zu lassen. Die beiden Hauptresultate sind: 1. Zu starke Zusammenpressung hat einen Rückgang der Dichte zur Folge. 2. Bei stark gepressten Drähten wird durch Glühen die Dichte wieder erhöht.

Die Studien werden fortgesetzt. *K. Drucker.*

Bücherschau.

Magnetische Kraftfelder. Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion, dargestellt auf Grund des Kraftlinienbegriffes von H. Ebert. Zweite, vollkommen neubearbeitete Auflage. XII + 415 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 7.—.

Die erste Auflage dieses Werkes ist seinerzeit (20, 660 und 23, 706) angezeigt worden. In der vorliegenden zweiten findet sich der Stoff sehr viel schärfer zusammengefasst und viel mehr dem üblichen Lehrgange angenähert. Hierdurch hat das Buch an Brauchbarkeit für Unterrichtszwecke in gewissem Sinne bedeutend gewonnen, insofern es nämlich so ziemlich für alle Lehranstalten und alle Lehrer des betreffenden Gebietes anwendbar geworden ist. Auch hat der Verfasser mit vielem Glück und Geschick die neuesten Entwicklungen der elektrischen Anschauungen in den Rahmen eines verhältnismässig kurzen Werkes hineingearbeitet. Doch war die erste Auflage wohl ein wenig persönlicher und entsprach insofern mehr dem — allerdings auch persönlichen — Geschmack des Berichterstatters.

Der Preis des Werkes ist bei schöner Ausstattung auffallend niedrig, was besondere Hervorhebung verdient. *W. O.*

Bunsen und Playfairs Report to the British Association at Cambridge in 1845 on the gases evolved from iron furnaces with reference to the theory of the smelting of iron. Reprinted by the permission of the council of the British Association. London, The Iron and Steel Institute 1903.

Dies ist eine willkommene Ergänzung zu der Bunsen-Ausgabe der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, in welcher der vorliegende Bericht in deutscher Sprache (Bd. 1, S. 383) aus dem Journal für praktische Chemie und zweifellos in Bunsens eigener Redaktion abgedruckt worden ist. Das Heftchen enthält ausserdem die Bildnisse der beiden beteiligten Forscher und kurze biographische Notizen über sie. Es ist von dem Iron and Steel Institute herausgegeben worden, das hiermit eine seit langer Zeit befolgte, sehr dankenswerte Praxis fortgesetzt hat, schwer zugängliche klassische Literatur durch Neudrucke den Zeitgenossen wieder näher zu bringen. *W. O.*

Die Ionen- und elektrolytische Therapie von Dr. Stephan Leduc (Zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiete der Elektrotherapie und Radiologie, Heft 3) 47 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 1.50.

Bei der elektrolytischen Leitung durch Kolloide treten besondere Erscheinungen auf, die teils auf veränderter Wanderungsgeschwindigkeit, teils auf Polarisation beruhen, und welche eine interessante und mannigfaltige Verwendung auf den lebenden Körper zulassen. Das vorliegende Schriftchen bringt Auskünfte über entsprechende Versuche des Verfassers, welche nicht nur von praktischer Bedeutung sind, sondern auch dem Theoretiker mancherlei wertvolle Anregung zu neuen Experimenten liefern. So wird das Heftchen auch mit Nutzen vom Nichtmediziner gelesen werden. Leider ist die Übersetzung nicht ganz, wie sie gewünscht werden könnte; insbesondere scheinen die terminologischen Gebräuche der physikalischen Chemie dem Übersetzer unbekannt oder ungeläufig zu sein. *W. O.*

Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von verschiedenen Elektrolyten in wässeriger Lösung gebildet werden.

Von

Harry C. Jones[1]).

(Diese Untersuchung ist mit Unterstützung der „Carnegie Institution" ausgeführt worden.)

Die frühern Arbeiten[2]) auf diesem Gebiete haben sich mit den verschiedenen Entwicklungsstadien der Hydrattheorie, wie sie von Jones aufgestellt worden ist, beschäftigt. Sie waren besonders darauf gerichtet, Beweisgründe für die Theorie zu gewinnen. Es sind mehrere, voneinander unabhängige Beweise geführt worden, welche alle auf die Richtigkeit der Theorie hindeuten; indessen sind dieselben schon zur Genüge erörtert worden.

Die spätern Arbeiten betreffen hauptsächlich die möglichst genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Hydrate, welche von den verschiedenen Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen gebildet werden.

Arbeiten über dieses letztere Stadium des Problems sind jetzt genügend vorhanden, um eine kurze Zusammenfassung des bisher Erreichten wünschenswert erscheinen zu lassen, besonders auch darum, weil häufig

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

[2]) Jones und Chambers, Amer. chem. Journ. **23,** 189 (1900). — Chambers und Fraser, Amer. chem. Journ. **23,** 512 (1900). — Jones und Getman, Amer. chem. Journ. **27,** 433 (1902). — Diese Zeitschr. **46,** 244 (1903). — Phys. Rev. **18,** 146 (1904). — Amer. chem. Journ. **31,** 303 (1904) — Diese Zeitschr. **49,** 385 (1904). — Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 1511 (1904). — Amer. chem. Journ. **32,** 308 (1904). — Jones und Bassett, Amer. chem. Journ. **33,** 534 1905). — Jones, Journ. de Chimie physique **3,** 455 (1905). — Diese Zeitschr. **52,** 231 (1905). — Amer. Chem. Journ. **34,** 290 (1903).

auf frühere Abhandlungen verwiesen wird[1]), obgleich durch neuere Untersuchungen völlig verschiedene Resultate gewonnen worden sind.

Die Aufgabe, auch nur die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von irgend einer Substanz gebildet werden, zu bestimmen, ist augenscheinlich keine einfache. Dazu sind einige Annahmen erforderlich, welche nur annähernd zutreffen. So wird z. B. die Annahme gemacht, dass das Raoultsche Gesetz in den konzentriertern Lösungen gilt. Es ist zwar unzweifelhaft, dass diese Annahme nicht streng gültig ist, doch enthält sie weniger Hypothetisches und bringt weniger Irrtümer mit sich, als jede andere Annahme für dieses Gebiet, einschliesslich der Roozeboomschen[2]). Andere Annahmen sind zur Ausführung der in Frage kommenden Berechnungen notwendig, so z. B., dass die Dissociation konzentrierter Lösungen durch deren Leitfähigkeit bestimmbar sei, was nur annähernd richtig ist.

Da indessen auf diese Verhältnisse schon mehrfach hingewiesen worden ist, so kann ihre Erörterung hier unterbleiben.

Wiederberechnung der Zusammensetzung der Hydrate.

In einer frühern Arbeit[3]) ist der Versuch gemacht worden, aus den damals vorhandenen Daten die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von einer Anzahl von Elektrolyten gebildet werden, zu berechnen. Einige dieser Zahlen hatten wir selbst gewonnen, während ein Teil derselben aus andern Quellen stammte.

Die sämtlichen, für die vorliegenden Berechnungen notwendigen Daten sind jetzt in diesem Laboratorium für nahezu 100 Verbindungen und ungefähr 1500 Lösungen bestimmt worden. Die in Frage kommenden Rechnungen beruhen ausschliesslich auf unsern eigenen Messungen.

Früher[4]) hatten wir versucht, den Wert μ_∞ für eine Anzahl von Substanzen zu erhalten, indem wir die Ergebnisse der Gefrier- und der Leitfähigkeitsmethode kombinierten. In manchen Fällen waren die so erhaltenen Werte zu gross. Jetzt haben wir μ_∞ in den meisten Fällen direkt gemessen. Bei einigen Verbindungen, die stark hydrolysiert sind, ist der Wert aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen unter Zugrundelegung des Kohlrauschschen Gesetzes geschätzt worden.

---

[1]) Bousfield, Diese Zeitschr. **53**, 258 (1905).
[2]) Die heterogenen Gleichgewichte II, 273—315.
[3]) Diese Zeitschr. **49**, 385 (1904).
[4]) Diese Zeitschr. **49**, 439 (1904).

Die Daten, welche erforderlich sind, um die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, die von einer Substanz bei einer gegebenen Verdünnung gebildet werden, zu berechnen, wurden in der folgenden Weise bestimmt.

Die Gefrierpunktsbestimmungen, welche von den verschiedenen Substanzen hervorgebracht werden, wurden innerhalb des ganzen zugänglichen Konzentrationsgebietes gemessen. Die konzentriertern Lösungen wurden mit Hilfe einer Mischung von fester Kohlensäure und Alkohol zum Gefrieren gebracht und die Erstarrungstemperaturen mit einem Alkoholthermometer gemessen. Diese Temperaturen konnten nur auf 0·5° genau bestimmt werden, und bei den sehr niedrigen Temperaturen kann der Fehler 1° betragen. Für die verdünntern Lösungen gelangten Beckmannsche Thermometer zur Verwendung, welche ein Temperaturintervall von 5, resp. 12 und 25° umfassten. Beim Ausfrierenlassen der konzentriertern Lösungen wurden dieselben aus dem CO_2-Alkoholbad entfernt, sobald sich Eis auszuscheiden begann, damit sie während der Einstellung des Temperaturgleichgewichts nicht von der sehr kalten Kältemischung umgeben sein sollten. Die erforderliche Korrektion für die Konzentrationszunahme infolge der Eisausscheidung wurde in jedem Falle angebracht. Es war immer leicht festzustellen, ob reines Eis oder etwas von der gelösten Substanz aus der Lösung ausgeschieden worden war. Der letztere Fall konnte gewöhnlich an dem sandigen Verhalten der ausgeschiedenen festen Substanz erkannt werden, welches sich bei dem Auf- und Abbewegen des Rührers im Gefriergefäss deutlich bemerkbar machte. In allen Fällen konnte dies an dem Verhalten des Thermometers festgestellt werden, wenn immer mehr von dem festen Stoff zum Ausfrieren gebracht wurde. Sobald der kryohydratische Punkt erreicht wurde, blieb das Thermometer stationär, wenn mehr und mehr feste Substanz ausfror. Andernfalls fiel das Thermometer, je mehr reines Eis ausgeschieden, und je mehr die Konzentration der Lösung erhöht wurde. Dass feste Lösungen gebildet wurden, ist äusserst unwahrscheinlich.

Die Leifähigkeiten der Lösungen wurden bei 0° gemessen, um eine möglichst genaue Ermittlung des Dissociationsgrades bei dieser Temperatur zu ermöglichen. Die Werte von μ_∞ wurden direkt bestimmt, falls dies ausführbar war, indem einfach die Verdünnungen der Lösungen erhöht wurden, bis die molekulare Leitfähigkeit einen konstanten, maximalen Wert erreicht hatte. In andern Fällen wurden die Werte von μ_∞ mit Hilfe der Geschwindigkeiten der in Betracht kommenden Ionen und mit Hilfe des Kohlrauschschen Gesetzes ($\mu_\infty = a + c$) gewonnen.

Es ist wohlbekannt, dass die Leitfähigkeit kein genaues Mass der Dissociation in konzentrierten Lösungen darstellt. Die Leitfähigkeitsmethode gestattet uns indessen, solche Dissociationen annähernd zu messen, und sie ist die beste uns vorläufig zu diesem Zwecke zur Verfügung stehende Methode. Es kann jedenfalls behauptet werden, dass sie Werte von der richtigen Grössenordnung liefert.

Da konzentrierte Lösungen in einem Liter weniger als 1000 g Wasser enthalten, ist es nötig, das spezifische Gewicht aller solcher Lösungen zu bestimmen, um an der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung eine Korrektion für den Unterschied zwischen der in der Lösung tatsächlich vorhandenen Menge und 1000 g Wasser anzubringen. Die auf diese Weise korrigierten, beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen können dann unmittelbar mit den Gefrierpunktskonstanten des Wassers verglichen werden.

Sind die obigen Daten gegeben, so ist die Berechnung der ungefähren Menge Wasser, welche mit der gelösten Substanz in Verbindung getreten ist, einfach. Die beobachtete molekulare Gefrierpunktserniedrigung wird für den Unterschied zwischen 1000 g und der in einem Liter Lösung tatsächlich vorhandenen Menge Wasser korrigiert. Auf diese Weise erhält man die wahre molekulare Erniedrigung, welche von der Substanz bei der betreffenden Verdünnung hervorgebracht würde, falls 1000 g Wasser vorhanden wären.

Die berechnete molekulare Erniedrigung kann dann unmittelbar mit der korrigierten, beobachteten verglichen werden. Falls keine Hydratation eintritt, müssen diese beiden Werte identisch sein. Der Betrag der Hydratation lässt sich dann auf folgende Weise feststellen:

Die berechnete molekulare Erniedrigung wird durch die korrigierte, beobachtete dividiert; dieses Verhältnis, multipliziert mit 1000, ergibt die Menge des vorhandenen Wassers, welches die Rolle des Lösungsmittels spielt, vorausgesetzt, dass die angewandte Substanz in 1000 g Wasser gelöst wurde.

Der Unterschied zwischen dieser Wassermenge und 1000 g stellt diejenige Wassermenge dar, welche unter den in der fraglichen Lösung herrschenden Bedingungen mit der aufgelösten Substanz in Verbindung getreten ist.

Aus mehrfachen Gründen werden alle Zahlen auf 1000 g Lösungsmittel bezogen. Die theoretische Gefrierpunktskonstante wird für 1000 g Lösungsmittel berechnet, und durch Umrechnung der beobachteten Erniedrigung für dieselbe Menge des Lösungsmittels werden die beiden

Reihen von Resultaten miteinander vergleichbar. Überdies lassen sich, falls alle Zahlen auf stets die gleiche Menge Lösungsmittel bezogen werden, die verschiedenen Resultate unmittelbar miteinander vergleichen.

Wenn die Anzahl Gramme Wasser, welche sich mit der gelösten Substanz verbunden haben, bekannt ist, so lässt sich die Anzahl Grammmoleküle, die in Verbindung getreten sind, aus ersterm Wert durch Division mit 18 berechnen. Wenn wir nun den so erhaltenen Wert durch die (in Normalitäten) ausgedrückten Konzentrationen dividieren, so erhalten wir die Anzahl Moleküle Wasser, welche mit einem Molekül des gelösten Stoffes verbunden sind, vorausgesetzt, dass die in einem Liter Lösung vorhandene Substanzmenge in 1000 g Wasser gelöst wäre.

Untersuchte Substanzen.

Die folgenden Stoffe sind bereits in das Bereich dieser Untersuchung gezogen worden. Wie man ersieht, sind eine ganze Anzahl typischer Verbindungen verwendet worden, anorganische wie organische, Elektrolyte sowohl wie Nichtelektrolyte.

$LiCl.2\,H_2O$	$NaCl$	KCl
$LiBr.3\,H_2O$	$NaBr.2\,H_2O$	KBr
$LiJ.3\,H_2O$	$NaJ.2\,H_2O$	KJ
$LiNO_3.2^1/_2\,H_2O$	$NaNO_3$	KNO_3
	$Na_2SO_4<\begin{matrix}10\,H_2O\\7\,H_2O\end{matrix}$	K_2SO_4
NH_4NO_3		K_2CO_3
$(NH_4)_2SO_4$	$Na_2CO_3<\begin{matrix}7\,H_2O\\10\,H_2O\end{matrix}$	KH_2PO_4
$NH_4HNaPO_4.4\,H_2O$	$CH_3COONa.H_2O$	$K_4Fe(CN)_6.3\,H_2O$
$2\,NH_4Cl.CuCl_2.2\,H_2O$	$Na_2CrO_4.10\,H_2O$	$K_3Fe(CN)_6$
NH_4OH	$Na_2Cr_2O_7.2\,H_2O$	$2\,KCl.CuCl_2.2\,H_2O$
	$HNa_2PO_4.12\,H_2O$	KOH
	$NaOH$	
$CaCl_2.6\,H_2O$	$SrCl_2.6\,H_2O$	$BaCl_2.2\,H_2O$
$CaBr_2.6\,H_2O$	$SrBr_2.6\,H_2O$	$BaBr_2.2\,H_2O$
CaJ_2	$SrJ_2.6\,H_2O$	$BaJ_2.2\,H_2O$
$Ca(NO_3)_2.4\,H_2O$	$Sr(NO_3)_2.4\,H_2O$	
$MgCl_2.6\,H_2O$	$ZnCl_2<\begin{matrix}H_2O\\3\,H_2O\end{matrix}$	$CdCl_2.2\,H_2O$
$MgBr_2.6\,H_2O$		$CdBr_2$
$Mg(NO_3)_2.6\,H_2O$	$Zn(NO_3)_2.6\,H_2O$	CdJ_2
$MgSO_4.7\,H_2O$	$ZnSO_4.7\,H_2O$	$Cd(NO_3)_2.4\,H_2O$
		$CdSO_4.7\,H_2O$
$MnCl_2.4\,H_2O$	$NiCl_2.6\,H_2O$	$CoCl_2.6\,H_2O$
$Mn(NO_3)_2.6\,H_2O$	$Ni(NO_3)_2.6\,H_2O$	$Co(NO_3)_2.6\,H_2O$
$MnSO_4.7\,H_2O$	$NiSO_4.7\,H_2O$	$CoSO_4.7\,H_2O$

$CuCl_2.2H_2O$	$AlCl_3.6H_2O$	$CrCl_3.6H_2O$
$Cu(NO_3)_2.6H_2O$	$Al(NO_3)_3.8H_2O$	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$
$CuSO_4.5H_2O$	$Al_2(SO_4)_3.9H_2O$	$FeCl_3.6H_2O$
		$Fe(NO_3)_3.9H_2O$
HCl	H_2SO_4	
HBr	H_3PO_4	
HNO_3	$H_2Cr_2O_7$	
Methylalkohol	Glycerin	Essigsäure
Äthylalkohol	Glukose	Oxalsäure
n-Propylalkohol	Fruktose	Bernsteinsäure
Aceton	Mannit	Weinsäure
Acetamid	Laktose	Zitronensäure
Harnstoff	Rohrzucker	
Chloralhydrat		

Die Resultate.

Die Resultate werden nicht für alle bisher untersuchten Verbindungen angegeben werden[1]), sondern wir werden nur typische Verbindungen zur Illustration herausgreifen.

In den folgenden Tabellen haben die verschiedenen Symbole die folgende Bedeutung.

In den Tabellen der Gefrierpunktsmessungen bedeutet m die Konzentration, ausgedrückt in g-Molekülen pro Liter Lösung, Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung nach Anbringung der Korrektion für die Eisausscheidung und $\frac{\Delta}{m}$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

In den Leitfähigkeitsmessungen haben die Symbole die gewöhnliche Bedeutung; v ist das Volumen der Lösung oder die Anzahl Liter, welche ein g-Molekulargewicht des Elektrolyten enthalten, α ist die annähernde Dissociation.

In den Tabellen der spezifischen Gewichte bedeutet m die Konzentration, $W_{\text{Lösung}}$ das Gewicht von 25 ccm der Lösung, W_{Salz} das Gewicht des in 25 ccm Lösung enthaltenen Salzes, W_{H_2O} das Gewicht des in der gleichen Lösungsmenge enthaltenen Wassers. Die „Prozentkorrektion" ist diejenige Korrektion, welche an der Gefrierpunktserniedrigung angebracht werden muss, um sie auf 1000 g Lösungsmittel zu beziehen, anstatt auf diejenige Wassermenge, welche in einem Liter der betreffenden Lösung vorhanden ist.

Die Bezeichnungen in den Tabellen der Hydrate haben die folgende Bedeutung: m ist die Konzentration in g-Molekülen pro Liter, α die

[1]) Siehe Amer. chem. Journ. **31**, 303 (1904); **32**, 308 (1904) und besonders **33**, 534 (1905); **34**, 290 (1905).

annähernde Dissociation in der Lösung, L die theoretische, molekulare Gefrierpunktserniedrigung bezogen auf 1000 g Lösungsmittel, $\frac{\Delta}{m}$ die molekulare, experimentell gefundene Erniedrigung, L' die molekulare Erniedrigung und m' die Anzahl gebundener g-Moleküle Wasser, die beiden letztern Zahlen auf 1000 g Wasser bezogen. H bedeutet die Anzahl Moleküle Wasser, welche bei der betreffenden Konzentration mit einem Molekül des Salzes verbunden wären, wenn ein Liter Lösung bei dieser Konzentration 1000 g Wasser enthielte.

Um die Anzahl von Molekülen Wasser, welche bei der gegebenen Konzentration tatsächlich mit einem Molekül des gelösten Stoffes in Verbindung getreten sind, zu ermitteln, ist es nötig, den Wert von m' für diese Konzentration durch die Konzentration des gelösten Stoffes zu dividieren, wobei letztere in g-Molekulargewichten pro 1000 g Lösungsmittel auszudrücken ist und nicht einfach durch die Normalität der Lösung. Die Differenz zwischen den Werten von H, die sich nach diesen beiden Methoden ergeben, ist in der Regel gänzlich zu vernachlässigen, da sie kleiner als die Versuchsfehler ist. Sie erlangt nur dann einen nennenswerten Betrag, wenn die „Prozentkorrektion" gross ist, d. h. in sehr konzentrierten Lösungen.

Lithiumjodid.

Der von Jones und Getman[1]) für μ_∞ ermittelte Wert war zu niedrig. Der richtige Wert liegt viel näher bei dem unten angegebenen. Damit die Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate verfolgt werden kann, seien die erforderlichen Daten hier angeführt.

Es ist ersichtlich, dass die Anzahl Moleküle Wasser, die mit einem Molekül des Salzes verbunden sind, mit steigender Verdünnung der Lösungen zunimmt. Eine ähnliche Beziehung ergab sich, wenn auch in weniger befriedigender Weise bei Lithiumbromid[2]).

Tabelle 1. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·080	0·296°	3·70
0·161	0·588	3·65
0·322	1·218	3·79
0·645	2·700	4·19
1·290	6·140	4·75
2·580	16·200	6·28
3·22	25·000	7·76
5·16	59·000	11·43

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 440 (1904). [2]) Diese Zeitschr. **49**, 391 (1904).

Tabelle 2. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 62·0.

v	μ_v 0°	α
0·18	23·63	39·1
0·31	34·27	55·4
0·38	42·00	67·7
0·77	42·50	68·5
1·55	46·44	74·9
3·10	49·50	79·8
6·21	49·65	80·1
12·50	51·40	82·9

Tabelle 3. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·080	25·1427	0·2678	24·8749	0·50
0·161	25·3482	0·5389	24·8093	0·76
0·322	25·7813	1·0779	24·7034	1·19
0·645	26·6130	2·1341	24·4789	2·08
1·29	28·1726	4·3183	23·8533	4·59
2·58	31·2754	8·6365	22·5389	9·84
3·22	32·9292	10·7789	22·1503	11·40
5·16	37·5566	17·2731	20·2835	18·87

Tabelle 4. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·080	0·829	3·40	3·70	3·68	4·23	52·8
0·161	0·801	3·35	3·65	3·63	4·29	26·6
0·322	0·798	3·34	3·79	3·75	6·07	18·5
0·645	0·749	3·25	4·19	4·10	11·52	17·8
1·29	0·685	3·13	4·75	4·54	17·25	13·4
2·58	0·677	3·12	6·28	5·67	24·99	9·7
3·22	0·554	2·89	7·76	6·88	32·22	10·0
5·60	0·391	2·59	11·43	9·27	40·03	7·15

Die mit Natriumjodid und -bromid und mit Kaliumjodid und -bromid erhaltenen Resultate sind schon früher mitgeteilt worden[1].

Calciumchlorid.

Für μ_∞ wurde ein niedrigerer Wert als früher gefunden. Die vollständigen Daten, welche zur Berechnung der Hydrate dienten, sind unten angegeben.

Die Komplexität der Hydrate nimmt mit steigender Verdünnung zu, bis bei einer verhältnismässig hohen Verdünnung die Zusammen-

[1] Diese Zeitschr. **49**, 385 (1904) und Amer. chem. Journ. **34**, 303 (1905).

setzung der Hydrate unregelmässig wird. Dies ist wahrscheinlich auf das Zusammenwirken von Versuchsfehlern zurückzuführen.

Tabelle 5. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·102	0·505°	4·98
0·153	0·752	4·91
0·204	1·012	4·96
0·255	1·267	4·97
0·306	1·537	5·02
0·408	2·104	5·16
0·510	2·681	5·26
0·612	3·348	5·47
1·000	6·345	6·345
1·500	11·296	7·531
2·000	17·867	8·934
1·949	17·710	9·03
2·274	23·000	10·11
2·598	29·000	11·16
2·923	37·400	12·79
3·248	46·500	14·32

Tabelle 6. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 138.

v	μ_v 0°	α
9·80	105·7	76·6
6·54	102·9	74·6
4·90	98·40	71·3
3·92	96·92	70·2
3·27	89·61	64·9
2·45	89·10	64·6
1·96	88·24	63·9
1·63	84·25	61·1
1·00	71·15	51·6
0·67	62·06	45·0
0·50	54·05	39·1
0·43	48·83	35·4
0·38	44·44	30·8
0·34	39·55	28·7
0·31	35·88	26·0

Tabelle 7. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·102	25·2408	0·2831	24·9577	0·17
0·153	25·3166	0·4246	24·8920	0·43
0·204	25·4635	0·5661	24·8974	0·41
0·255	25·6176	0·7076	24·9100	0·36

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·306	25·7050	0·8492	24·8558	0·58
0·408	26·0032	1·1322	24·8710	0·52
0·510	26·2300	1·4152	24·8148	0·74
0·612	26·5403	1·6983	24·8420	0·63
1·000	27·3656	2·7750	24·5906	1·64
1·500	28·4996	4·1625	24·3371	2·65
2·000	29·5984	5·5500	24·0484	3·81
2·274	29·8363	6·2992	23·5371	5·85
2·598	30·4502	7·2150	23·2352	7·05
2·923	31·1440	8·0780	23·0660	7·74
3·248	31·7437	9·0188	22·7249	9·10

Tabelle 8. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·102	0·766	4·71	4·98	4·97	3·02	29·6
0·153	0·746	4·64	4·91	4·89	2·84	18·6
0·204	0·713	4·51	4·96	4·94	4·84	23·7
0·255	0·702	4·47	4·97	4·95	5·39	21·2
0·306	0·649	4·27	5·02	4·99	8·02	26·2
0·408	0·646	4·26	5·16	5·13	9·42	23·1
0·510	0·639	4·24	5·26	5·22	10·41	20·4
0·612	0·611	4·13	5·47	5·44	14·40	23·5
1·000	0·516	3·78	6·345	6·24	22·80	22·8
1·500	0·450	3·55	7·53	7·33	28·65	19·1
2·000	0·391	3·31	8·934	8·59	34·15	17·1
2·274	0·354	3·08	10·11	9·52	37·58	16·5
2·598	0·308	3·01	11·16	10·37	39·43	15·2
2·923	0·287	2·93	12·79	11·80	41·76	14·2
3·248	0·260	2·83	14·32	13·02	42·81	13·2

Calciumbromid.

Der ursprünglich benutzte Wert von μ_∞ war viel zu hoch. Der unten angegebene ist durch die Leitfähigkeitsmethode direkt bestimmt worden.

Die Wassermenge, welche mit einem Molekül des Salzes verbunden ist, zeigt im allgemeinen eine Tendenz, mit der Verdünnung zuzunehmen. Es machen sich viele Unregelmässigkeiten bemerkbar, welche zum Teil durch einen unbekannten Fehler verursacht sein können.

Tabelle 9. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·0435	0·228°	5·24
0·0871	0·445	5·11
0·1306	0·664	5·07

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·1742	0·904	5·18
0·2613	1·368	5·23
0·3484	1·847	5·30
0·4355	2·397	5·50
0·5226	2·949	5·60
0·452	2·340	5·18 ·
0·903	6·200	5·86
1·506	13·100	8·69
1·807	17·500	9·07
2·409	30·500	12·66
3·011	47·000	15·61

Tabelle 10. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 123·7.

v	μ_v 0°	α
22·98	107·42	86·8
11·48	100·53	81·3
7·66	98·29	79·5
5·74	94·53	76·4
3·83	93·19	75·3
2·87	89·44	72·3
2·30	87·59	70·8
1·91	85·86	69·4
1·11	80·9	65·4
0·66	68·3	55·2
0·55	61·7	49·9
0·415	50·14	40·5
0·332	39·68	32·1

Tabelle 11. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·0435	25·1605	0·2177	24·9428	0·23
0·0871	25·3421	0·4355	24·9066	0·37
0·1306	25·5154	0·6530	24·8624	0·55
0·1742	25·7263	0·8710	24·8553	0·58
0·2613	26·0433	1·3065	24·7368	1·05
0·3484	26·3743	1·7420	24·6323	1·47
0·4355	26·7319	2·1772	24·5547	1·78
0·5226	27·0749	2·6130	24·4619	2·15
0·9030	28·7128	4·5150	24·1978	3·21
1·5060	31·1185	7·5300	23·5885	5·65
1·8070	32·3080	9·0350	23·2730	6·91
2·4090	34·6443	12·0450	22·5993	9·60
3·0110	37·0233	15·0550	21·9683	12·13

Tabelle 12. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0.0435	0.868	5.13	5.24	5.23	1.06	24.4
0.0871	0.813	4.88	5.11	5.09	2.29	26.3
0.1306	0.795	4.82	5.07	5.04	2.43	18.5
0.1742	0.764	4.70	5.18	4.88	2.05	11.7
0.2613	0.753	4.66	5.23	5.18	5.58	21.3
0.3484	0.723	4.55	5.30	5.22	7.13	20.5
0.4355	0.708	4.49	5.50	5.40	9.36	21.3
0.5226	0.694	4.44	5.60	5.48	10.54	20.2
0.903	0.654	4.29	5.86	5.67	13.52	15.0
1.506	0.552	3.91	8.69	8.20	29.06	12.7
1.807	0.499	3.72	9.07	8.64	31.61	17.5
2.409	0.405	3.37	12.66	11.44	39.19	16.2
3.011	0.321	3.05	15.61	13.72	43.21	14.3

Strontiumbromid.

Der auf direktem Wege durch Leitfähigkeitsmessungen erhaltene Wert für μ_∞ ist unten angegeben. Abgesehen von einigen Unregelmässigkeiten ändert sich die Zusammensetzung der Hydrate nicht erheblich mit der Verdünnung.

Tabelle 13. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0.053	0.262°	5.04
0.103	0.503	4.88
0.155	0.773	4.98
0.207	1.035	5.00
0.259	1.308	5.05
0.310	1.592	5.13
0.414	2.147	5.19
0.517	2.741	5.30
0.621	3.447	5.55
0.626	3.502	5.59
1.565	12.520	8.00
1.878	16.500	8.78
2.191	22.000	10.04

Tabelle 14. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 129.6.

v	μ_v 0°	α
19.23	107.4	82.9
9.71	102.1	78.8
6.45	97.65	75.3
4.83	95.07	73.4

v	μ_v 0°	α
3·86	94·55	73·0
3·22	92·84	71·6
2·42	89·43	68·9
1·92	87·61	67·5
1·61	84·52	65·1
0·63	67·83	52·3
0·53	61·10	47·1
0·45	55·70	43·0

Tabelle 15. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·052	25·2438	0·3219	24·9219	0·31
0·103	25·5540	0·6376	24·9164	0·33
0·155	25·7882	0·9657	24·8225	0·71
0·207	26·0497	1·2872	24·7625	0·91
0·259	26·3649	1·6090	24·7559	0·98
0·310	26·6038	1·9201	24·6837	1·26
0·414	27·1646	2·5602	24·6044	1·58
0·517	27·6870	3·2002	24·4868	2·05
0·621	28·2420	3·8440	24·3980	2·40
0·626	28·1763	4·0734	24·1029	3·59
1·565	32·8955	9·7144	23·1811	7·28
1·878	34·4696	11·6325	22·8371	8·65
2·191	36·0403	13·5493	22·4910	10·04

Tabelle 16. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·052	0·829	4·94	5·04	5·02	0·886	17·0
0·103	0·788	4·73	4·88	4·86	1·488	14·4
0·155	0·753	4·66	4·98	4·94	3·15	20·3
0·207	0·734	4·59	5·00	4·95	4·04	19·5
0·259	0·730	4·57	5·05	5·00	4·78	18·4
0·310	0·716	4·52	5·13	5·07	6·04	19·5
0·414	0·689	4·42	5·19	5·11	7·50	18·1
0·517	0·675	4·37	5·30	5·19	8·78	17·0
0·621	0·651	4·28	5·55	5·42	11·69	18·8
1·565	0·523	3·81	8·00	6·70	23·96	15·3
1·8778	0·471	3·61	8·78	8·02	30·55	16·2
2·191	0·430	3·46	10·04	9·03	34·16	15·6

Strontiumnitrat.

Die Gefrierpunktsmessungen mit Strontiumnitratlösungen wurden wiederholt, da die frühern Bestimmungen nie als ganz befriedigend betrachtet werden konnten. Der Wert von μ_∞ wurde ebenfalls festgestellt, mit dessen Hilfe die annähernde Zusammensetzung der Hydrate be-

rechenbar war. Die Komplexität der Hydrate nimmt mit steigender Verdünnung zu.

Tabelle 17. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·145	0·68°	4·70
0·290	1·35	4·65
0·580	2·44	4·20
1·161	4·70	4·05
1·451	5·85	4·03
1·741	7·13	4·09
1·8137	7·50	4·13

Tabelle 18. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 152·7.

v	μ_v 0°	α
0·57	30·00	19·6
0·68	34·00	22·3
0·86	40·60	26·6
1·72	56·70	37·1
3·45	76·60	50·2
6·89	80·90	53·0
13·88	90·86	59·5

Tabelle 19. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·145	25·6525	0·7676	24·8849	0·46
0·290	26·2575	1·5353	24·7222	1·11
0·580	27·5152	3 0705	24·4447	2·22
1·161	30·7750	6·1463	24·6287	1·48
1·451	32·5280	7·6816	24·8464	0·61
1·741	34·4900	9·2168	25·2732	— 1·09
1·8137	35·0225	9·6017	25·4208	— 1·68

Tabelle 20. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·145	0·530	3·93	4·70	4·68	8·91	61·4
0·290	0·502	3·73	4·65	4·60	10·51	36·2
0·580	0·371	3·24	4·20	4·11	11·73	20·2
1·161	0·266	2·95	4·05	3·99	14·48	12·5
1·451	0·223	2·69	4·03	4·01	18·29	12·6
1·741	0·196	2·59	4·09	4·13	20·72	11·3

Baryumbromid.

Der nach der Leitfähigkeitsmethode bei 0° auf direktem Wege ermittelte Wert von μ_∞ ist unten angeführt.

Tabelle 21. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·10	0·506°	5·06
0·15	0·737	4·91
0·20	1·001	5·00
0·40	2·039	5·09
0·50	2·591	5·18
0·4516	2·310	5·11
0·6774	3·890	5·74
0·9032	7·300	5·87
1·1290	7·050	6·24
1·3548	9·020	6·66
1·5806	11·260	7·12
1·8064	13·860	7·67
2·258	19·030	8·43

Tabelle 22. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 136·9.

v	μ_v 0°	α
10·00	108·5	79·3
6·67	106·3	77·7
4·00	101·0	73·8
2·50	97·60	71·3
2·00	94·23	68·8
1·47	89·40	65·3
1·11	88·76	64·8
0·88	83·60	61·1
0·74	79·94	58·4
0·63	76·10	55·6
0·55	69·70	50·9
0·44	56·20	41·1

Tabelle 23. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{\text{Lösung}}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·1	25·6280	0·7433	24·8847	0·46
0·15	25·9603	1·1149	24·8454	0·62
0·25	26·6335	1·8581	24·7754	0·90
0·40	27·5884	2·9730	24·6154	1·14
0·50	28·2854	3·7163	24·5691	1·72
0·6774	29·3522	5·0058	24·3464	2·61
0·9032	30·7874	6·6915	24·0959	3·62
1·1290	32·1553	8·4016	23·7537	4·99
1·3548	33·6259	10·0373	23·5886	5·65
1·5806	35·0292	11·7473	23·2819	6·87
1·8064	36·4501	13·4574	22·9927	8·03
2·258	39·2792	16·8031	22·4761	10·00

Tabelle 24. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·10	0·793	4·81	5·06	5·04	2·54	25·4
0·15	0·777	4·75	4·91	4·88	1·48	9·9
0·25	0·738	4·60	5·00	4·96	4·03	16·1
0·40	0·713	4·52	5·09	5·03	5·63	14·1
0·50	0·688	4·42	5·18	5·09	6·22	12·5
0·6774	0·653	4·29	5·74	5·59	12·92	19·1
0·9032	0·648	4·27	5·87	5·66	13·64	15·1
1·1290	0·611	4·13	6·24	5·93	16·88	14·9
1·3548	0·584	4·03	6·66	6·28	19·90	14·7
1·5806	0·556	3·93	7·12	6·63	22·62	14·3
1·8064	0·509	3·75	7·67	7·06	26·05	14·4
2·258	0·411	3·39	8·43	7·58	30·71	13·6

Der Wert von μ_∞ bei 0^0 für Baryumjodid ist in den neuern Versuchen zu 143 bestimmt worden. Derselbe weicht nicht erheblich von dem ursprünglich gebrauchten Wert[1]) 137·1 ab. Die auf Grund dieses neuen Wertes berechnete Zusammensetzung der Hydrate unterscheidet sich nur in den verdünntesten Lösungen in beachtenswertem Grade von den frühern Werten[2]).

Dieselben Bemerkungen gelten bezüglich des Magnesiumchlorids. Der direkt bestimmte Wert von $\mu_\infty = 120$ weicht von dem früher gebrauchten Wert $= 125$ so wenig ab, dass die danach berechnete Zusammensetzung der Hydrate nicht in merklicher Weise verändert erscheint. In den neuern Versuchen[3]) zeigte es sich, dass die Zusammensetzung der Hydrate von 2·318- bis zu 0·1016-norm. Lösung (den extremsten, angewandten Konzentrationen) regelmässig zunahm.

Magnesiumbromid.

Der grösste Teil der Daten, welche zur Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate des Magnesiumbromids nötig sind, ist erst durch neuere Versuche erhalten worden. Sie sind alle unten angegeben.

Die Komplexität der Hydrate nimmt mit steigender Verdünnung zu. In den verdünntesten Lösungen sind die Versuchsfehler gross. Dies bietet wahrscheinlich eine Erklärung dafür, dass sich in der verdünntesten Lösung die Zunahme nicht mehr zeigt, während sie bis dahin ganz ausgesprochen ist.

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 409 (1904).
[2]) Amer. chem. Journ. **34**, 306 (1905).
[3]) Amer. chem. Journ. **33**, 557 (1904).

Tabelle 25. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·0517	0·277°	5·36
0·103	0·531	5·14
0·155	0·801	5·17
0·207	1·088	5·26
0·310	1·690	5·45
0·414	2·347	5·67
0·517	3·022	5·84
0·321	1·691	5·27
0·642	3·921	6·17
0·964	6·850	7·11
1·610	15·200	9·44
2·571	37·500	14·60

Tabelle 26. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty = 122·8$.

v	μ_v 0°	α
19·23	100·3	81·7
9·71	94·55	77·0
6·45	90·62	73·8
4·83	88·49	72·6
3·22	82·66	67·3
3·11	81·86	66·7
2·42	79·90	65·1
1·92	77·04	62·7
1·56	75·56	61·5
1·03	68·31	55·6
0·62	54·63	44·5
0·39	37·28	30·4

Tabelle 27. Bestimmung des spezifischen Gewichts.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·0517	25·1526	0·2379	24·9147	0·34
0·103	25·3540	0·4758	24·8782	0·49
0·155	25·5990	0·7138	24·8852	0·46
0·207	25·7553	0·9518	24·8035	0·79
0·310	26·1085	1·4275	24·6810	1·27
0·321	26·1549	1·4736	24·6813	1·27
0·414	26·5794	1·9070	24·6724	1·74
0·517	26·9461	2·3792	24·5669	1·73
0·642	27·3491	2·9472	24·4019	2·39
0·964	28·4985	4·4208	24·0777	3·69
1·610	30·7930	7·3680	23·4250	6·30
2·571	34·1739	11·9730	22·2009	11·19
3·214	36·1581	14·7360	21·4221	14·31

Tabelle 28. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·103	0·770	4·75	5·14	5·11	3·81	38·0
0·155	0·738	4·60	5·17	5·15	5·93	38·3
0·207	0·726	4·56	5·26	5·22	7·02	33·9
0·310	0·673	4·36	5·45	5·38	10·53	33·97
0·414	0·651	4·28	5·67	5·57	12·87	31·1
0·517	0·627	4·19	5·84	5·74	15·00	29·0
0·642	0·615	4·15	6·17	6·02	17·26	26·9
0·964	0·556	3·93	7·11	6·85	23·68	25·6
1·610	0·445	3·52	9·44	8·85	33·46	20·8
2·571	0·304	2·99	14·60	12·97	42·80	16·6

Kadmiumnitrat.

Nach den frühern Versuchen[1]) gab Kadmiumnitrat etwas zu grosse Gefrierpunktserniedrigungen für ein Salz mit vier Molekülen Kristallwasser. Bei der Wiederholung der Versuche fanden wir jetzt etwas kleinere Erniedrigungen. Der Unterschied rührt wahrscheinlich von einem Fehler bei den frühern Bestimmungen her, und das Salz zeigt bei den neuern Versuchen ungefähr die Erniedrigung, die man nach seinem Kristallwassergehalt erwarten sollte.

Tabelle 29. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·0845	0·41°	4·85
0·1691	0·85	5·03
0·3382	1·73	5·12
0·6764	3·50	5·18
1·0146	5·73	5·65
1·6910	10·58	6·38
2·3674	17·00	7·18

Tabelle 30. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty\ 0^\circ = 116·5$.

v	$\mu_v\ 0^\circ$	α
0·42	23·47	20·1
0·59	34·27	29·4
0·98	50·22	43·1
1·48	59·00	50·7
2·95	73·42	63·0
5·91	83·55	71·7
11·83	87·17	74·8

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 419 (1904).

Tabelle 31. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·0845	25·3835	0·4995	24·8840	0·46
0·1691	25·8521	0·9990	24·8531	0·59
0·3382	26·6653	1·9980	24·6673	1·33
0·6764	28·1045	3·9960	24·1085	5·57
1·0146	29·7375	5·9940	23·7435	5·03
1·6910	32·7386	9·9900	22·7486	9·01
2·3674	35 5865	13·9860	21·6005	13·60

Tabelle 32. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·0845	0·748	4·64	4·82	4·80	1·85	21·9
0·1691	0·717	4·53	5·03	5·00	5·22	30·9
0·3382	0·630	4·20	5·12	5·05	9·36	27·7
0·6764	0·507	3·75	5·18	5·00	13·89	20·5
1·0146	0·431	3·46	5·65	5·37	19·76	19·5
1·6910	0·294	2·94	6·38	5·81	26·49	15·7
2·3674	0·201	2·51	7·18	6·20	33·06	13·9

Manganchlorid.

Dieses Salz, ebenso wie die unmittelbar folgenden, sind schon früher von Jones und Getman[1]) untersucht worden. Die Anzeichen für die Existenz von Hydraten in Lösungen sind damals nicht richtig erkannt worden, und es wurde infolgessen kein Versuch gemacht, die Zusammensetzung der Hydrate, welche diese und verwandte Verbindungen bilden, zu berechnen. Die früher erhaltenen Zahlen sind benutzt worden, soweit sie auf das vorliegende Problem Bezug haben. Sie sind durch neue Messungen der Gefrierpunkte und der Leitfähigkeiten bei 0° vervollständigt. Auch die spezifischen Gewichte aller Lösungen sind neuerdings bestimmt worden.

Tabelle 33. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·053	0·255°	4·81
0·106	0·508	4·79
0·133	0·639	4·80
0·266	1·259	4·73
0·400	2·004	5·01
0·532	2·790	5·24
0·796	4·247	5·34

[1]) Amer. chem. Journ. **31,** 303 (1904).

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·902	4·825	5·36
1·061	5·965	5·62
1·500	11·100	6·66
2·000	16·500	8·25
2·500	24·000	9·60
3·000	31·000	10·33
3·500	40·000	11·43
4·000	48·500	12·13

Tabelle 34. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 123.

v	μ_v 0°	α
18·87	88·67	72·0
9·43	81·81	67·0
7·51	79·85	65·0
3·76	73·49	60·0
1·88	65·16	53·0
1·26	57·32	47·0
0·94	51·44	42·0
0·66	43·35	34·0
0·50	34·82	28·0
0·40	26·38	21·0
0·33	19·67	16·0
0·29	14·04	10·0
0·25	9·82	8·0

Tabelle 35. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·133	25·2679	0·4186	24·8593	0·56
0·266	25·6125	0.8372	24·7753	0·90
0·400	25·9469	1·2590	24·6879	1·25
0·532	26·2766	1·6745	24·6021	1·59
0·796	26·9452	2·5154	24·4298	2·28
0·902	27·1870	2·8390	24·3480	2·61
1·061	27·6633	3·3394	24·3239	2·70
1·500	28·7249	4·7213	24·0036	3·98
2·000	29·8916	6·2950	23·5966	5·62
2·500	31·0396	7·8688	23·1708	7·32
3·000	32·0541	9·4425	22·6116	9·55
3·500	33·2645	11·0138	22·2507	11·00
4·000	34·5927	12·5900	22·0027	11·99

Tabelle 36. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·133	0·65	4·28	4·80	4·77	5·7	42·8
0·266	0·60	4·09	4·73	4·69	7·1	26·7

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·532	0·53	3·83	5·24	5·16	15·4	28·9
0·796	0·47	3·61	5·34	5·22	17·13	21·5
1·061	0·42	3·42	5·62	5·47	20·8	19·6
1·500	0·34	3·12	6·66	6·40	28·9	19·3
2·000	0·28	2·90	8·25	7·79	34·9	17·5
2·500	0·21	2·64	9·60	8·90	39·1	15·6
3·000	0·16	2·46	10·33	9·34	40·9	13·6
3·500	0·11	2·27	11·43	10·18	43·2	12·3
4·000	0·08	2·16	12·13	10·68	44·3	11·1

Die Resultate mit Mangannitrat[1]) waren den mit Manganchlorid erhaltenen ähnlich und sollen deshalb hier nicht angegeben werden. Sie können aus der Originalarbeit ersehen werden.

Kobaltchlorid.

Die meisten Daten, welche zur Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate des Kobaltchlorids nötig sind, wurden von Jones und Bassett[2]) bestimmt. Die vollständige Zusammenstellung dieser Zahlen folgt hier.

Tabelle 37. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·0639	0·325	5·09
0·1279	0·631	4·94
0·1918	0·946	4·93
0·3197	1·640	5·13
0·4475	2·427	5·43
0·5114	2·817	5·51
0·6393	3·658	5·72
0·700	4·000	5·71
0·800	4·700	5·88
0·900	5·420	6·00
1·000	6·240	6·24
1·500	11·520	7·68
2·000	19·000	8·50
2·500	27·500	11·00
2·760	33·500	12·14

Tabelle 38. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty\ 0^0 = 117.$

v	$\mu_v 0^0$	α
15·65	95·93	82·0
7·82	88·42	75·6

[1]) Amer. Chem. Journ. **33,** 563 (1904).
[2]) Amer. Chem. Journ. **33,** 565 (1905).

v	$\mu_v 0^0$	α
5·21	86·36	73·9
3·12	79·50	67·9
2·23	74·45	63·6
1·95	71·53	61·1
1·57	67·94	58·1
1·43	64·38	55·0
1·25	61·48	52·6
1·11	58·93	50·3
1·00	57·25	48·9
0·667	47·34	40·5
0·50	37·93	32·4
0·40	29·79	25·5
0·362	26·13	22·3

Tabelle 39. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·0693	25·1826	0·2077	24·9749	0·10
0·1279	25·3374	0·4154	24·9220	0·31
0·1918	25·5253	0·6229	24·9024	0·43
0·3197	25·8939	1·0382	24·8557	0·58
0·4475	26·2241	1·4533	24·7708	0·92
0·5114	26·4026	1·8583	24·5443	1·82
0·6393	26·7464	2·0761	24·6703	1·32
0·70	26·9935	2·2732	24·7203	1·12
0·80	27·2334	2·5980	24·6354	1·46
0·90	27·4400	2·9227	24·5173	1·93
1·00	27·7211	3·2475	24·4736	2·11
1·50	29·1942	4·8712	24·3230	2·71
2·00	30·4874	6·4950	23·9924	4·03
2·50	31·8077	8·1187	23·6890	5·24
2·76	32·5739	9·1931	23·3808	6·48

Tabelle 40. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·0639	0·820	4·91	5·09	5·08	1·86	29·1
0·1279	0·756	4·67	4·94	4·92	2·71	21·2
0·1918	0·739	4·61	4·93	4·91	3·42	17·9
0·3197	0·679	4·39	5·13	5·10	7·73	21·1
0·4475	0·636	4·23	5·43	5·38	11·42	25·5
0·5114	0·611	4·13	5·51	5·41	13·14	25·7
0·6393	0·581	4·02	5·72	5·64	15·96	25·1
0·700	0·550	3·91	5·71	5·64	17·04	24·3
0·800	0·526	3·82	5·88	5·80	18·96	23·8
0·900	0·503	3·73	6·00	5·88	20·31	22·6
1·000	0·489	3·68	6·24	6·11	22·09	22·1
1·500	0·405	3·37	7·68	7·47	30·48	20·3

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
2·000	0·324	3·07	9·50	9·46	37·53	18·8
2·500	0·255	2·81	11·00	10·42	40·57	16·2
2·760	0·223	2·69	12·14	11·35	42·38	15·3

Bezüglich der Resultate mit Kobaltnitrat wird auf eine frühere Abhandlung verwiesen[1]..

Nickelchlorid.

Die meisten Daten bezüglich dieses Salzes sind durch Jones und Bassett[2]) ermittelt worden.

Tabelle 41. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·037	0·205	5·54
0·074	0·380	5·11
0·149	0·768	5·15
0·223	1·170	5·25
0·297	1·585	5·34
0·372	2·032	5·46
0·446	2·458	5·51
0·521	2·945	5·65
0·743	4·547	6·12
0·800	4·880	6·10
0·900	5·740	6·38
1·000	6·580	6·58
1·500	11·920	7·95
2·000	20·000	10·00
2·500	31·500	12·60
3·000	41·500	16·60
3·483	53·000	21·20

Tabelle 42. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty\ 0^\circ = 120·7.$

v	$\mu_v\ 0^\circ$	α
27·0	103·2	85·5
13·5	97·0	80·4
6·7	88·64	73·4
4·48	85·50	70·8
3·38	82·52	68·4
2·68	77·9	64·5
2·24	77·2	64·0
1·92	75·2	62·3

[1]) Amer. Chem. Journ. **33**, 568 (1904).
[2]) Amer. Chem. Journ. **33**, 570 (1904).

v	$\mu_v 0^0$	α
1·35	70·23°	58·2
1·25	61·87	51·2
1·11	59·19	49·0
1·00	58·23	48·2
0·667	46·85	38·8
0·50	38·59	32·0
0·40	29·88	24·8
0·33	22·85	18·9
0·287	16·92	14·0

Tabelle 43. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·037	25·0835	0·1199	24·9636	0·15
0·074	25·1860	0·2398	24·9462	0·21
0·149	25·4198	0·4828	24·9370	0·25
0·223	25·6430	0·7225	24·9205	0·31
0·297	25·8450	0·9623	24·8827	0·47
0·372	26·0920	1·2028	24·8892	0·44
0·446	26·2954	1·4451	24·8503	0·60
0·521	26·4786	1·6881	24·7905	0·84
0·743	27·1588	2·4073	24·7515	0·95
0·800	27·3576	2·5920	24·7656	0·94
0·900	27·5953	2·9160	24·6793	1·28
1·000	27·9336	3·2400	24·6936	1·17
1·500	29·3731	4·8600	24·5131	1·55
2·000	30·7936	6·4800	24·3136	2·75
2·500	32·0714	8·1000	23·9714	4·11
3·000	33·5388	9·7200	23·8188	4·72
3·483	34·7943	11·2849	23·5094	5·96

Tabelle 44. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·074	0·804	4·85	5·11	5·10	2·73	36·9
0·149	0·734	4·60	5·15	5·14	5·83	39·2
0·223	0·708	4·49	5·25	5·23	7·86	35·2
0·297	0·684	4·40	5·34	5·31	9·41	31·7
0·372	0·645	4·26	5·46	5·43	11·97	32·2
0·446	0·640	4·24	5·51	5·48	12·57	28·2
0·521	0·623	4·16	5·65	5·60	14·28	27·4
0·743	0·582	4·04	6·12	6·06	18·52	24·9
0·800	0·512	3·76	6·10	6·04	20·97	26·2
0·900	0·490	3·68	6·38	6·31	23·15	25·7
1·000	0·482	3·65	6·58	6·50	24·36	24·4
1·500	0·388	3·30	7·95	7·83	32·14	21·4
2·000	0·320	3·04	10·00	9·73	38·08	19·0

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
2·500	0·248	2·78	12·60	12·18	42·88	17·2
3·00	0·189	2·56	16·60	15·82	46·57	15·6
3·483	0·140	2·38	21·20	19·85	48·90	13·8

Nickelnitrat.

Die Resultate mit Nickelnitrat sollen hier angeführt werden, da dieses Salz ungefähr eben so stark zur Hydratation neigt, wie Kobaltnitrat, und da sein Verhalten als typisch betrachtet werden kann. Die Resultate zeigen eine zunehmende Komplexität des Hydrats mit steigender Verdünnung.

Tabelle 45. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·0761	0·377	4·95
0·1522	0·750	4·93
0·3044	1·527	5·01
0·6088	3·273	5·37
0·7610	4·306	5·66
1·0654	6·691	6·28
1·2174	8·006	6·58
1·5220	11·883	7·15
2·000	17·000	8·50
2·500	25·000	10·00

Tabelle 46. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 117·2.

v	μ_v 0°	α
13·13	90·90°	77·5
6·57	85·14	72·6
3·25	76·00	64·8
1·64	68·60	58·5
1·31	61·90	52·8
0·90	55·30	47·2
0·82	52·28	44·6
0·65	45·29	38·6
0·50	34·25	29·2
0·40	26·11	22·3

Tabelle 47. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·0761	25·2314	0·3477	24·8837	0·46
0·1522	25·5990	0·6955	24·9035	0·39
0·3044	26·1132	1·3910	24·7222	1·11
0·6088	27·2990	2·7819	24·5171	1·93

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·761	27·7974	3·4774	24·3200	2·72
1·0657	28·9284	4·8697	24·0587	3·76
1·2176	29·4458	5·5638	23·8820	4·47
1·522	30·6071	6·9548	23·6523	4·99
2·000	32·3305	9·1390	23·1915	7·23
2·500	34·0932	11·4237	22·6695	9·32
3·000	35·7096	13·7085	22·0011	12·00
3·394	36·9512	15·5093	21·4419	14·23

Tabelle 48. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·0761	0·775	4·74	4·95	4·93	2·14	28·1
0·1522	0·726	4·56	4·93	4·91	3·96	26·0
0·3044	0·648	4·27	5·01	4·96	7·73	25·4
0·6088	0·585	4·04	5·37	5·27	12·97	21·3
0·7610	0·528	3·82	5·66	5·51	16·03	21·1
1·0654	0·472	3·61	6·28	6·04	22·35	22·0
1·2176	0·446	3·52	6·58	6·29	24·46	20·1
1·5220	0·386	3·30	7·15	6·79	28·55	18·8
2·000	0·292	2·95	8·50	7·89	34·71	17·4
2·500	0·223	2·69	10·00	9·07	39·08	15·6

Kupferchlorid.

Bei den frühern Berechnungen der annähernden Zusammensetzung der Hydrate des Kupferchlorids waren Jones und Getman[1]) gezwungen, von Daten Gebrauch zu machen, die aus verschiedenen Quellen stammten. Jones und Bassett[2]) haben jetzt die erforderlichen Zahlen bestimmt, einschliesslich des Wertes von μ_{∞}. Letzterer wurde nach der Leitfähigkeitsmethode unter Berücksichtigung der Hydrolyse bestimmt.

Tabelle 49. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·065	0·331°	5·09
0·1301	0·639	4·91
0·2602	1·273	4·89
0·5204	2·711	5·29
0·7806	4·413	5·65
1·3010	8·395	6·45
1·5612	10·383	6·65
1·8210	12·960	7·12

[1]) Amer. chem. Journ. **31**, 353 (1904).
[2]) Amer. chem. Journ. **33**, 575 (1905).

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
2·0816	15·480	7·43
2·6020	20·820	8·00
3·000	25·50	8·50
3·500	31·50	9·00
4·371	44·50	10·19

Tabelle 50. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ $0° = 120$.

v	μ_v 0°	α
15·30	94·42	78·7
7·64	88·06	73·4
3·84	78·38	65·3
1·92	67·68	56·4
1·28	59·30	49·4
0·76	48·22	40·2
0·64	39·32	32·8
0·55	35·02	29·2
0·48	30·81	25·7
0·38	22·58	18·8
0·33	17·48	14·6
0·29	13·05	10·9
0·23	7·61	6·11

Tabelle 51. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{\text{Lösung}}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·0651	25·1985	0·2189	24·9796	0·08
0·1301	25·3934	0·4378	24·9556	0·18
0·2602	25·7941	0·8756	24·9185	0·33
0·5204	26·5913	1·7512	24·8401	0·64
0·7806	27·3458	2·6268	24·7190	1·12
1·3010	28·8280	4·3780	24·4500	2·20
1·5612	29·5841	5·2536	24·3305	2·68
1·8210	30·2350	6·1231	24·1119	3·55
2·0816	30·9999	7·0048	23·9951	4·02
2·6020	32·4090	8·7492	23·6598	5·36
3·000	33·3949	10·0875	23·3074	6·77
3·500	34·7877	11·8187	22·9690	8·01
4·371	36·9809	14·6975	22·2834	10·87

Tabelle 52. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·1301	0·734	4·59	4·91	4·90	3·53	27·1
0·2601	0·653	4·29	4·89	4·87	6·62	25·4
0·5204	0·564	3·96	5·29	5·26	13·73	26·4

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·7806	0·494	3·69	5·65	5·59	18·88	24·2
1·3010	0·402	3·36	6·45	6·31	25·97	20·0
1·5612	0·328	3·08	6·65	6·47	28·94	18·6
1·8210	0·292	2·95	7·12	6·87	30·03	16·5
2·0816	0·257	2·82	7·43	7·13	33·58	16·1
2·6020	0·188	2·66	8·00	7·57	36·03	13·9
3·000	0·146	2·40	8·50	7·92	38·72	12·9
3·500	0·109	2·27	9·00	8·28	40·33	11·5
4·371	0·064	2·10	10·17	9·77	49·77	11·4

Kupfernitrat.

Tabelle 53. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·0591	0·326°	5·52
0·1182	0·595	5·03
0·2363	1·210	5·12
0·4726	2·544	5·39
0·9452	5·903	6·26
1·1815	7·799	6·60
1·6541	12·560	7·07
1·8904	15·490	8·20
2·3630	21·890	9·26

Tabelle 54. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 118.

v	μ_v 0°	α
16·90	99·36	84·2
8·46	93·05	78·9
4·23	82·97	70·3
2·12	73·16	62·0
1·05	58·45	49·5
0·84	52·34	44·4
0·60	40·70	34·5
0·52	35·84	30·4
0·42	26·70	22·6

Tabelle 55. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·0591	25·1456	0·2772	24·8684	0·53
0·1182	25·3851	0·5543	24·8308	0·68
0·2363	25·8364	1·1086	24·7278	1·09
0·4726	26·7265	2·2172	24·5093	1·56
0·9452	28·5284	4·4344	24·0940	3·62
1·1815	29·3289	5·5436	23·7853	4·86

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
1·6541	31·0048	7·7613	23·2435	7·03
1·8904	31·9184	8·8698	23·0486	7·80
2·363	33·6390	11·0872	22·5518	9·79

Tabelle 56. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·1182	0·789	4·80	5·03	5·00	2·22	18·8
0·2363	0·703	4·48	5·12	5·07	6·47	27·4
0·4726	0·620	4·17	5·39	5·31	11·92	25·0
0·9452	0·495	4·70	6·26	6·03	21·47	22·7
1·1815	0·444	3·51	6 60	6·28	24·50	20·7
1·6541	0·345	3·14	7·07	6·55	28·92	17·8
1·8904	0·304	2·99	8·20	7·56	33·58	17·7
2·3630	0·226	2·70	9·26	8·35	37·59	15·9

Chromchlorid.

Das Chromnitrat ist schon früher mit befriedigendem Erfolge untersucht worden[1]). Die Gewinnung eines schönen Präparates des grünen Chromchlorids gab Veranlassung, dasselbe ebenfalls in das Bereich dieser Arbeit zu ziehen. Die Lösungen dieses Salzes wurden sofort nach deren Herstellung verwendet, um eine Veränderung derselben hintanzuhalten.

Die Resultate stehen in vollem Einklang mit der Theorie der Hydrate von Jones. Das Salz ist ein quarternärer Elektrolyt mit sechs Molekülen Kristallwasser, und es verbindet sich daher in Lösung mit einer grossen Menge Wasser. Die Komplexität der Hydrate steigt von der konzentriertesten zu der verdünntesten Lösung.

Tabelle 57. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·268°	5·36
0·1	0·510	5·10
0·2	1·030	5·15
0·3	1·570	5·23
0·4	2·160	5·45
0·5	2·910	5·82
0·6	3·610	6·016
0·7	4·55	6·50
0·9	6·30	7·00
1·0	7·46	7·46
1·5	15·00	10·00
2·0	27·00	13·50
2·25	33·00	14·67

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 425 (1904).

Tabelle 58. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_{∞} 0° = 190.

v	μ_v 0°	α
0·40	14·46	7·61
0·44	18·31	9·64
0·50	22·60	11·63
0·67	32·19	16·94
1·00	45·40	23·90
1·11	48·62	25·60
1·43	55·47	29·20
1·67	59·27	31·20
2·00	63·12	33·22
2·50	68·11	35·85
3·33	72·37	38·10
5·00	79·70	41·95
10·00	89·14	46·92
20·00	100·2	52·73

Tabelle 59. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{\text{Lösung}}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·05	25·2479	0·1981	25·0498	0·20
0·1	25·3552	0·3961	24·9591	0·16
0·2	25·6458	0·7923	24·8535	0·59
0·3	25·9221	1·1884	24·7337	1·06
0·4	26·2676	1·5845	24·6831	1·27
0·5	26·5693	1·9806	24·5887	1·64
0·6	26·9335	2·3768	24·5567	1·77
0·7	27·2232	2·7729	24·4503	2·20
0·9	27·7939	3·5651	24·2288	3·09
1·0	28·0684	3·9613	24·1071	3·57
1·5	29·5153	5·9419	23·5734	5·71
2·0	30·9932	7·9225	23·0207	7·92
2·25	31·5784	8·9128	22·6656	9·34

Tabelle 60. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·05	0·527	4·80	5·36	5·37	5·90	117·94
0·1	0·469	4·48	5·10	5·09	6·66	66·58
0·2	0·420	4·20	5·15	5·12	9·98	49·91
0·3	0·381	3·99	5·23	5·18	12·76	42·54
0·4	0·359	3·86	5·45	5·38	15·70	39·24
0·5	0·332	3·71	5·82	5·73	19·58	39·17
0·6	0·312	3·60	6·01	5·91	21·16	35·27
0·7	0·292	3·49	6·50	6·36	25·07	35·81
0·9	0·256	3·29	7·00	6·78	28·60	31·78
1·0	0·239	3·19	7·46	7·19	30·91	30·91

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
1·5	0·169	2·80	10·00	9·43	39·05	26·04
2·0	0·116	2·52	13·50	12·42	44·28	22·14
2·25	0·096	2·40	14·67	13·30	45·53	20·24

Kaliumferrocyanid.

Das Kaliumferrocyanid ist bezüglich der hier untersuchten Verhältnisse von besonderm Interesse, da man annahm, dass es nach folgender Gleichung dissociiert wäre:

$$K_4Fe(CN)_6 = K^{\cdot}, K^{\cdot}, K^{\cdot}, K^{\cdot}, Fe(CN)_6''''.$$

Es sollte demnach fünf Ionen liefern, und es wäre das erste von uns untersuchte Salz, welches mehr als vier Ionen liefern könnte.

Wir werden sehen, dass es wahrscheinlich nicht in dieser, sondern in ganz anderer Weise zerfällt.

Wir untersuchten, ob die Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumferrocyanid mit einem merklichen Zeitfaktor behaftet sei. Die folgenden Lösungen des Salzes wurden hergestellt und ihre Leifähigkeit bei 25° gemessen.

v	μ_v 25°
40	369·4
80	405·5
160	447·8
320	496·2
400	507·4

Nach Ausführung dieser Messungen wurden die Lösungen 30 Minuten lang im Thermostaten belassen, worauf ihre Leitfähigkeit wieder bestimmt wurde. Es zeigte sich keine merkliche Veränderung. Auch nach weiterm, vierstündigem Stehen konnte keine Veränderung festgestellt werden. Das gleiche Resultat ergab sich, nachdem die Lösungen 24 Stunden lang gestanden hatten.

Eine Änderung der Leitfähigkeit hätte indessen stattfinden können, noch bevor die ersten Leitfähigkeitsmessungen gemacht worden waren. Um dies zu prüfen, wurde etwas von dem Salz im trockenen Leitfähigkeitsgefäss gewogen und in einer bekannten Menge Wasser, welches zuvor auf die Badtemperatur vorgewärmt worden war, gelöst. Nach wenigen Minuten wurden die ersten Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. Das Leitvermögen veränderte sich nicht merklich beim Stehenlassen der Lösungen.

Es sollte dann bestimmt werden, ob mit der Zeit eine Änderung der Gefrierpunktserniedrigung eintritt. Es wurden frische

Lösungen hergestellt und ihre Gefrierpunkte unmittelbar darauf bestimmt. Die Lösungen wurden dann stehen gelassen und ihre Gefrierpunkte von Zeit zu Zeit bestimmt. Eine Änderung konnte nicht bemerkt werden.

Der Wert von μ_∞ wurde für Kaliumferrocyanid bei 25° mit folgendem Resultat bestimmt:

v	μ_v 25°
640	530
1280	557
2560	580
5120	575

Der Wert von μ_∞ scheint bei einer Verdünnung von 3000 bis 5000 Litern erreicht zu sein.

Dissociation von Kaliumferrocyanid.

Die Grösse des obigen Wertes wirft einiges Licht auf die Frage, wie Kaliumferrocyanid dissociiert. Es ist fast genau der Wert, der gefunden werden müsste, wenn die Dissociation nach der folgenden Gleichung vor sich ginge:

$$K_4Fe(CN)_6 = K^\cdot, K^\cdot, K^\cdot, CN', CN', CN', K^\cdot, Fe(CN)_3'.$$

Resultate mit Kaliumferrocyanid.

Tabelle 61. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·1	0·580°	5·80
0·2	1·05	5·25
0·3	1·45	4·83
0·4	1·78	4·45

Tabelle 62. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°
2·00	154·1
2·50	156·0
3·33	158·4
5·00	163·4
10·00	171·8

Tabelle 63. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·1	25·6794	0·9221	24·7573	0·97
0·2	26·2775	1·8442	24·4333	2·27
0·3	26·8744	2·7663	24·1081	3·57
0·4	27·5021	3·6884	23·8137	4·75
0·5	28·0540	4·6105	23·4435	6·23

Kaliumferricyanid.

Dissociation des Kaliumferricyanids.

Auf die Art der Dissociation des Kaliumferricyanids könnte durch Vergleich seiner Leitfähigkeit mit derjenigen des Kaliumferrocyanids bei den gleichen Verdünnungen Licht geworfen werden. Die Unterschiede waren gerade so gross, wie sie zu erwarten wären, für den Fall, dass die Lösungen des Ferrocyanids ein Mol Kaliumcyanid mehr enthielten, als die Lösungen des Ferricyanids. Hieraus schliessen wir, dass Kaliumferricyanid nach folgender Gleichung dissociiert ist:

$$K_3Fe(CN)_6 = K^\cdot,\ K^\cdot,\ CN',\ CN',\ K^\cdot,\ Fe(CN)_4'.$$

Dies stimmt auch mit dem für dieses Salz gefundenen Wert von μ_∞ überein.

Tabelle 64. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·30°	6·00
0·1	0·56	5·60
0·2	1·086	5·43
0·3	1·57	5·23
0·4	2·05	5·12

Tabelle 65. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°
2·50	146·1
3·33	149·2
5·00	154·3
10·00	162·8
20·00	172·4

Tabelle 66. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{\text{Lösung}}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·05	25·2408	0·4121	24·8287	0·69
0·1	25·5037	0·8242	24·6795	1·28
0·2	25·9084	1·6483	24·2601	2·96
0·3	26·3277	2·4725	23·8552	4·58
0·4	26·8154	3·2966	23·5188	5·93

Dinatriumphosphat.

Das Studium des Dinatriumphosphats war wegen seines hohen Kristallwassergehaltes von besonderm Interesse. Es besitzt von allen bisher von uns untersuchten Salzen den höchsten Gehalt an Kristallwasser (12 Moleküle). Störend ist, dass dieses Salz bei dem Gefrierpunkt der Lösungen eine sehr geringe Löslichkeit hat. Wir konnten deshalb höchstens $^1/_{10}$-norm. Lösungen untersuchen.

Die Resultate zeigen jedoch, dass Dinatriumphosphat ein grösseres Vermögen, Wasser zu binden besitzt, als alle andern von uns untersuchten Stoffe. Dies ist im Zusammenhange mit unserer Beziehung zwischen Kristallisationswasser und Gefrierpunktserniedrigung von Wichtigkeit. Wegen der hohen Verdünnungen sind die Versuchsfehler gross, und die Resultate nur annähernd richtig.

Tabelle 67. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·1	0·427°	4·27
0·05	0·237	4·74

Tabelle 68. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	α
10	62·8	34·9
20	70·6	39·2

Tabelle 69. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·1	25·4325	0·3553	25·0772	— 0·31
0·5	25·2580	0·1776	25 0806	0·32

Tabelle 70. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·05	0·392	3·32	4·74	4·75	16·72	334
0·10	0·349	3·22	4·27	4·78	13·76	137

Ammoniumkupferchlorid.

Nach dem Studium einer grossen Zahl von Salzen einfacher Säuren wurde die Untersuchung auf einige Salze komplexer Säuren ausgedehnt. Wir wählten das Doppelchlorid des Ammoniums und Kupfers, da es leicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte.

Wenn die Doppelchloride in Wasser aufgelöst werden, zerfallen sie grösstenteils in die Einzelsalze, wie es durch Jones und Knight[1]) nachgewiesen worden ist. Das Wasserbindungsvermögen würde dann im wesentlichen durch das Bindungsvermögen jedes der beiden Einzelsalze in Gegenwart des andern gegeben sein.

[1]) Amer. chem. Journ. **22**, 100 (1899).

Tabelle 71. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·600°	12·00
0·1	1·214	12·14
0·2	2·515	12·57
0·3	3·964	13·21
0·4	5·500	13·75
0·6	8·700	14·50
0·8	12·00	15·00
1·0		

Tabelle 72. Leitfähigkeitsmessungen.

v	μ_v 0°	α
1·00	130·4	43·6
1·25	146·1	48·9
1·66	162·9	54·5
2·50	187·4	62·7
3·33	197·6	66·1
5·00	205·6	68·7
10·00	235·1	78·5
20·00	248·6	83·2

Tabelle 73. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·05	25·1975	0·2919	24·9056	0·38
0·1	25·3875	0·5837	24·8038	0·78
0·2	25·7925	1·1674	24·6251	1·50
0·3	26·2075	1·7511	24·4564	2·17
0·4	26·5875	2·3348	24·2527	2·99
0 6	27·3200	3·5022	23·8178	4·73
0·8	28·0675	4·6696	23·3979	6·41

Tabelle 74. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·05	0·832	11·14	12·00	11·96	3·83	76
0·10	0·785	10·62	12·14	12·05	6·61	66
0·20	0·687	9·54	12·57	12·39	12·77	64
0·30	0·661	9·23	13·31	13·02	16·18	54
0·40	0·627	8·86	13·75	13·34	18·66	47
0·60	0·545	7·94	14·50	13·82	23·64	39
0·80	0·489	7·32	15·00?	14·04	26·59	33
1·00	0·436					

Salzsäure.

Auf die Untersuchung einer grossen Anzahl von typischen Salzen folgte diejenige der gewöhnlichern Säuren. Bei einigen der letztern

konnten wir bis zu Konzentrationen gehen, welche nur durch die Grenzen der uns zur Verfügung stehenden Thermometer beschränkt waren. Im Falle der Salzsäure konnte noch mit sechsfach normalen Lösungen gearbeitet werden. In sehr verdünnten Lösungen scheint Salzsäure nicht die Fähigkeit zu haben, sich mit Wasser zu verbinden. Eine mögliche Erklärung hierfür soll später, bei der allgemeinen Erörterung der Resultate in dieser Abhandlung gegeben werden.

Tabelle 75. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·174°	3·59
0·1	0·355	3·55
0·2	0·712	3·56
0·3	1·080	3·60
0·4	1·442	3·60
0·5	1·832	3·66
0·6	2·250	3·75
0·7	2·634	3·76
0·8	3·070	3·84
0·9	3·540	3·93
1·0	4·100	4·10
2·0	9·937	4·97
3·0	18·100	6·03
4·0	30·5	7·62
5·0	44·0	8·80
6·0	61·0	10·16

Tabelle 76. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 240·5.

v	μ_v 0°	α
0·166	83·05	34·5
0·20	100·2	41·7
0·25	120·2	50·0
0·33	141·1	58·7
0·50	166·6	69·3
1·00	191·0	79·4
1·11	196·0	81·5
1·25	200·5	83·4
1·43	204·0	84·8
1·66	208·0	86·5
2·00	209·5	87·1
2·50	214·0	89·0
3·33	217·0	90·2
5·00	218·0	90·6
10·00	228·5	95·0
20·00	234·0	97·3

Tabelle 77. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·05	25·0017	0·0456	24·9551	0·18
0·1	25·0250	0·0911	24·9339	0·26
0·2	25·0716	0·1823	24·8893	0·44
0·3	25·1148	0·2734	24·8414	0·63
0·4	25·1289	0·3646	24·7643	0·94
0·5	25·1712	0·4557	24·7155	1·14
0·6	25·1949	0·5469	24·6480	1·41
0·7	25·2428	0·6380	24·6048	1·58
0·8	25·3075	0·7292	24·5783	1·69
0·9	25·3659	0·8203	24·5456	1·82
1·0	25·4510	0·9115	24·5395	1·84
2·0	25·7906	1·8230	23·9676	4·13
3·0	26·1606	2·7345	23·4261	6·30
4·0	26·5373	3·6460	22·8913	8·43
5·0	26·8555	4·5575	22·2980	10·81
6·0	27·2191	5·4690	21·7501	13·00

Tabelle 78. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·05	0·972	3·67	3·59	3·58	—	—
0·1	0·950	3·63	3·55	3·54	—	—
0·2	0·906	3·55	3·56	3·54	—	—
0·3	0·902	3·54	3·60	3·58	0·62	2·07
0·4	0·890	3·51	3·60	3·57	0·89	2·24
0·5	0·871	3·48	3·66	3·62	2·13	4·26
0·6	0·865	3·47	3·75	3·70	3·44	5·74
0·7	0 848	3·44	3·76	3·70	3·90	5·58
0·8	0·834	3·41	3·84	3·78	5·44	6·80
0·9	0·815	3·37	3·93	3·86	7·05	7·83
1·0	0·794	3·34	4·10	4·02	9·40	9·40
2·0	0·693	3·15	4·98	4·77	18·86	9·43
3·0	0·586	2·95	6·03	5·65	26·55	8·85
4·0	0·500	2·79	7·62	6·98	33·35	8·34
5·0	0·417	2·64	8·80	7·85	36·87	7·37
6·0	0·345	2·49	10·16	8·84	39·91	6·65

Salpetersäure.

Mit Salpetersäure wurden Resultate von gleichem allgemeinen Charakter erhalten wie mit Salzsäure. Das Hydratationsvermögen ist bei der Salpetersäure etwas geringer. Verdünnte Lösungen scheinen bei beiden Säuren keine Fähigkeit der Hydratbildung zu besitzen.

Tabelle 79. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·175°	3·51
0·1	0·350	3·50
0·2	0·696	3·48
0·3	1·05	3·50
0·4	1·415	3·54
0·5	1·79	3·58
0·6	2·20	3·66
0·7	2·59	3·70
0·8	3·00	3·75
0·9	3·39	3·77
1·0	3·806	3·806
2·0	8·410	4·205
3·0	13·908	4·636
4·0	23·00	5·75
5·0	32·50	6·50
6·0	42·00	7·00

Tabelle 80. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 235·6.

v	μ_v 0°	α
0·166	89·4	37·9
0·20	108·0	45·8
0·25	127·1	53·9
0·33	148·9	63·2
0·50	174·0	73·9
1·00	199·5	84·8
1·11	204·0	86·7
1·25	205·5	87·3
1·43	207·0	88·0
1·66	209·2	88·9
2·00	215·0	91·2
2·50	218·6	92·8
3·33	222·1	94·3
5·00	226·1	96·0
10·00	228·5	97·0
20·00	232·5	98·7

Tabelle 81. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{Lösung}$	$W_{Säure}$	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·05	25·0150	0·0788	24·9362	0·26
0·1	25·0575	0·1576	24·8999	0·40
0·2	25·1425	0·3153	24·8272	0·69
0·3	25·2250	0·4729	24·7521	0·99
0·4	25·3050	0·6305	24·6745	1·30

m	$W_{Lösung}$	$W_{Säure}$	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·5	25·3900	0·7881	24·6019	1·55
0·6	25·4750	0·9458	24·5292	1·88
0·7	25·5825	1·1034	24·4791	2·08
0·8	25·6400	1·2610	24·3790	2·48
0·9	25·6953	1·4186	24·2767	2·89
1·0	25·7700	1·5763	24·1937	3·23
2·0	25·6193	3·1525	23·4668	6·13
3·0	27·4660	4·7287	22·7373	9·05
4·0	28·2364	6·3050	21·9314	12·25
5·0	29·0029	7·8813	21·1216	15·51
6·0	29·7758	9·4575	20·3183	18·73

Tabelle 82. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·05	0·987	3·70	3·51	3·50	—	—
0·1	0·970	3·66	3·50	3·49	—	—
0·2	0·960	3·65	3·48	3·46	—	—
0·3	0·943	3·61	3·50	3·47	—	—
0·4	0·928	3·59	3·54	3·49	—	—
0·5	0·912	3·56	3·58	3·52	—	—
0·6	0·889	3·51	3·66	3·59	1·24	2·07
0·7	0·880	3·50	3·70	3·62	1·84	2·63
0·8	0·873	3·48	3·75	3·66	2·73	3·41
0·9	0·867	3·47	3·77	3·66	2·88	3·20
1·0	0·848	3·44	3·81	3·69	3·76	3·76
2·0	0·739	3·23	4·21	3·95	10·13	5·06
3·0	0·632	3·04	4·64	4·22	15·53	5·18
4·0	0·539	2·86	5·75	5·05	24·09	6·02
5·0	0·458	2·61	6·50	5·49	29·14	5·83
6·0	0·379	2·56	7·00	5·69	30·56	5·09

Schwefelsäure.

Jones und Getman[1]) haben schon für ein beschränktes Konzentrationsintervall die annähernde Zusammensetzung der Hydrate der Schwefelsäure bestimmt. Diese Messungen sind jetzt sowohl auf sehr verdünnte, wie auf sehr konzentrierte Lösungen ausgedehnt worden. Bei den konzentriertern Lösungen wurde, ebenso wie bei andern Stoffen, ein Alkoholthermometer benutzt. Die Kältemischung bestand aus festem Kohlendioxyd und Alkohol. Schwefelsäure hat in verdünnten Lösungen, ebenso wie Salz- und Salpetersäure, wenig oder gar keine Neigung, sich mit Wasser zu verbinden.

[1]) Diese Zeitschr. **49, 446** (1904).

Tabelle 83. Gefrierpunktsmessungen.

m	$\varDelta$	$\frac{\varDelta}{m}$
0·10	0·397°	3·968
0·20	0·670	3·850
0·30	1·156	3·853
0·40	1·570	3·920
0·60	2·440	4·066
0·80	3·300	4·125
1·00	4·189	4·189
1·50	7·443	4·962
2·00	11·296	5·648
2·50	16·275	6·510
2·73	21·000	7·69
3·28	29·000	8·84
3·825	41·000	10·72
4·37	53·000	12·13
4·50	58·000	12·89
5·00	76·000	15·20

Tabelle 84. Leitfähigkeitsmessungen.

μ_∞ 0° = 500.

v	μ_v 0°	α
10·0	305·0	61·0
5·0	282·0	56·4
3·33	280·0	56·0
2·50	273·6	54·7
1·67	264·8	52·9
1·25	257·0	51·4
1·00	253·4	50·7
0·67	221·25	44·25
0·50	199·42	39·9
0·40	178·79	35·8
0·37	175·54	35·1
0·30	147·50	29·5
0·26	127·70	25·5
0·23	105·50	21·1
0·22	100·21	20·0
0·20	86·97	17·4

Tabelle 85. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{\text{Lösung}}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·1	25·1307	0·2452	24·8855	0·46
0·2	25·2355	0·4904	24·7451	1·02
0·3	25·4205	0·7356	24·6849	1·26
0·4	25·5761	0·9808	24·5953	1·62
0·6	25·8572	1·4712	24·3860	2·46

m	$W_{Lösung}$	W_{Salz}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·8	26·1187	1·9616	24·1571	3·37
1·00	26·5028	2·4520	24·0508	3·80
1·50	27·2753	3·6780	23·5973	5·61
2·00	27·9968	4·9040	23·0928	7·63
2·50	28·7102	6·1300	22·5802	9·68
2·73	28·9777	6·6885	22·2892	10·84
3·28	29·8027	8·0360	21·7667	12·53
3·825	30·4816	9·3836	21·0980	15·61
4·37	31·1640	10·7065	20·4575	18·17
4·50	31·5062	11·0340	20·4722	18·11
5·0	31·9335	12·2600	19·6735	21·26

Tabelle 86. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·10	0·610	4·13	3·968	3·95	.....	.....
0·20	0·564	3·96	3·850	3·81	.....	.....
0·30	0·560	3·94	3·853	3·80	.....	.....
0·40	0·547	3·89	3·920	3·86	.....	.....
0·60	0·529	3·83	4·066	3·97	1·96	3·3
0·80	0·514	3·77	4·125	3·99	3·12	3·9
1·00	0·507	3·75	4·189	4·03	3·86	3·9
1·50	0·443	3·52	4·962	4·68	13·17	9·2
2·00	0·399	3·27	5·648	5·22	20·75	10·4
2·50	0·358	3·19	6·510	5·81	25·42	10·2
2·73	0·351	3·17	7·690	6·86	29·88	10·6
3·28	0·295	2·96	8·840	7·73	34·28	10·4
3·825	0·255	2·81	10·720	9·05	38·31	10·0
4·37	0·211	2·64	12·130	9·93	40·79	9·4
4·50	0·200	2·60	12·890	10·56	41·88	9·3
5·00	0·174	2·51	15·200	11·97	43·95	8·6

Kaliumhydroxyd.

Nach dem Studium der typischen Säuren schien es wünschenswert, so genau wie möglich das Hydratationsvermögen einiger der gewöhnlichen Basen zu bestimmen. Die benutzten Substanzen waren carbonatfrei, und die Versuche wurden in geschlossenen Gefässen ausgeführt.

Die auf eine der Basen — das Kaliumhydroxyd — bezüglichen Daten seien hier angegeben.

Tabelle 87. Gefrierpunktsmessungen.

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·183°	3·66
0·1	0·357	3·57
0·2	0·710	3·55

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·3	1·050	3·50
0·4	1·390	3·475
0·6	2·143	3·571
0·8	2·885	3·606
1·0	3·773	3·773
2·0	8·42	4·21
3·0	14·0	4·66
4·0	22·5	5·62
5·0	32·5	6·50
6·0	43·5	7·25
7·0	57·5	8·21
8·0	76·0	9·50

Tabelle 88. Leitfähigkeitsmessungen.

$\mu_\infty\ 0^\circ = 154·29.$

v	$\mu_v\ 0^\circ$	α
0·111	32·25	20·9
0·125	38·77	25·1
0·143	48·65	31·5
0·166	56·19	36·4
0·200	65·74	42·6
0·250	77·60	50·6
0·333	88·85	58·2
0·500	102·31	66·3
1·000	116·94	75·9
1·250	118·0	76·5
1·660	123·0	79·7
2·500	126·0	82·3
3·333	128·0	83·6
5·000	131·0	85·5
10·00	132·5	86·5
20·00	136·0	89·0

Tabelle 89. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

m	$W_{\text{Lösung}}$	W_{Base}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
0·05	25·0750	0·0702	25·0048	—0·02
0·10	25·1250	0·1404	24·0846	0·06
0·20	25·2500	0·2808	24·9692	0·12
0·30	25·3750	0·4212	24·9538	0·18
0·40	25·4925	0·5616	24·9309	0·28
0·60	25·7373	0·8424	24·8949	0·42
0·80	25·9700	1·1232	24·8458	0·62
1·0	26·2050	1·4040	24·8010	0·80
2·0	27·3150	2·8080	24·5070	1·97
3·0	28·3500	4·2120	24·1380	3·45

m	$W_{Lösung}$	W_{Base}	W_{H_2O}	Prozentkorrektion
4·0	29·4025	5·6160	23·7865	4·85
5·0	30·3600	7·0200	23·3400	6·64
6·0	31·2675	8·4240	22·8435	8·63
7·0	32·1825	9·8280	22·3545	10·58
8·0	33·3075	11·2320	22·0755	11·71

Tabelle 90. Hydrate.

m	α	L	$\frac{\Delta}{m}$	L'	m'	H
0·05	0·890	3·52	3·66	3·66	2·11	42·2
0·10	0·865	3·47	3·57	3·57	1·56	15·6
0·20	0·855	3·45	3·55	3·55	1·56	7·8
0·30	0·836	3·41	3·50	3·49	1·28	4·3
0·40	0·823	3·39	3·475	3·47	1·28	3·2
0·60	0·797	3·34	3·57	3·56	3·42	5·7
0·80	0·765	3·28	3·61	3·58	4·67	5·8
1·0	0·759	3·27	3·77	3·74	6·94	6·9
2·0	0·663	3·09	4·21	4·13	14·05	7·0
3·0	0·582	2·94	4·66	4·50	19·28	6·4
4·0	0·506	2·80	5·63	5·36	26·55	6·6
5·0	0·426	2·65	6·50	6·07	31·15	6·2
6·0	0·364	2·54	7·25	6·63	34·30	5·7
7·0	0·315	2·45	8·21	7·34	37·00	5·3
8·0	0·251	2·33	9·50	8·39	40·10	5·0

Diskussion der Resultate.

Es ist zu bedenken, dass die Berechnung auch nur der annähernden Zusammensetzung der von einer Substanz gebildeten Hydrate schwierig ist. Es müssen mehrere Annahmen gemacht werden, die augenscheinlich nur annähernd zutreffen. Wenn man alle diese Tatsachen berücksichtigt, so glaube ich, dass man sich einen ziemlich richtigen Begriff von der Zusammensetzung der Hydrate bilden kann, welche in den verschiedenen Lösungen der Elektrolyte bestehen.

Es muss indessen nochmals wiederholt werden, dass die angeführten Werte nur Annäherungen an die richtigen Werte darstellen und nicht als exakt zu betrachten sind. Diese Tatsache ist schon mehrfach betont worden[1]), scheint aber dennoch häufig übersehen worden zu sein[2]).

Bei Betrachtung der erhaltenen Resultate ersieht man, dass die Gesamtmenge des Wassers, welches mit der gelösten Substanz verbun-

[1]) Amer. chem. Journ. **33**, 581 und **34**, 344 (1905).

[2]) Lewis, Diese Zeitschr. **52**, 224 (1905). — Roozeboom, Diese Zeitschr. **53**, 480 (1905).

den ist, mit der Konzentration der Lösung zunimmt, wie es nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist. Diese Resultate sind in der Kolonne *m* der Hydrattabellen angegeben. Diese Beziehung ist ganz allgemein, und die wenigen Ausnahmen, die in allen erhaltenen Resultaten auftreten, zeigen sich in den sehr verdünnten Lösungen, wo die Versuchsfehler gross sind. Diese Beziehung, in weitern Sinne betrachtet, ist so befriedigend als nur gewünscht werden kann.

Die Anzahl Moleküle Wasser, welche sich mit einem Molekül der gelösten Substanz verbinden, ist in der Kolonne *H* der Hydrattabellen angegeben. Es zeigt sich hier ziemlich allgemein die Beziehung, dass die Anzahl der mit einem Molekül des gelösten Stoffes verbundenen Wassermoleküle mit der Verdünnung der Lösung, d. h. wenn die Menge des vorhandenen Wassers relativ zu derjenigen der gelösten Substanz wächst, zunimmt. Dies zeigt sich bei Lithiumjodid, Calciumchlorid, Strontiumnitrat, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Kadmiumnitrat, Manganchlorid, Kobaltchlorid, Nickelchlorid, Nickelnitrat, Kupferchlorid, Kupfernitrat, Chromchlorid, Ammonium-Kupferchlorid und einer Anzahl anderer Stoffe, deren Ergebnisse in dieser Arbeit nicht angeführt sind[1].

Ganz andere Resultate ergaben sich bei den Säuren bezüglich der Wassermenge, die mit einem Molekül der Säure verbunden ist. Während die Gesamtmenge des Wassers, welches mit der Säure Verbindung eingeht (bezogen auf 1 Liter Lösung), mit der Konzentration zunimmt, wächst die Anzahl Moleküle Wasser, die mit einem Molekül der Säure verbunden sind, zunächst mit der Verdünnung bis zu einem bestimmten Wert, geht durch ein Maximum und nimmt dann, bei weiterer Verdünnung der Lösung, wieder ab.

Diese Erscheinung zeigt sich bei den Ergebnissen mit Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, welche in dieser Arbeit mitgeteilt worden sind, und auch bei andern Säuren, über die an einer andern Stelle berichtet worden ist[2]. Dieses Verhalten scheint den starken Mineralsäuren ganz allgemein eigen zu sein. Bei den Salzen und Basen ist dasselbe nicht zu beobachten.

Eine mögliche Erklärung der Resultate mit Säuren.

Für die Ergebnisse bezüglich der Säuren liesse sich eine Erklärung geben. Es scheint aus den Resultaten hervorzugehen, dass das Wasserstoffion geringe Neigung, sich mit Wasser zu ver-

[1] Siehe: Amer. chem. Journ. **33**, 534; **34**, 290 (1905).

[2] Loc. cit.

binden, besitzt. Dies könnte zum Teil die hohe Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions erklären. Dieselbe kann zum Teil auch auf seine geringe Masse zurückgeführt werden. Es ist wohl gerechtfertigt, die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions im Zusammenhang mit der Tatsache zu betrachten, dass dasselbe keine grosse Anzahl von Wassermolekülen mit sich schleppt.

Da das Wasserstoffion nur geringes Wasserbindungsvermögen besitzt, wird sich die Anziehung zwischen den einzelnen Wassermolekülen geltend machen. Wenn die Verdünnung einen bestimmten Punkt, d. h. wenn die vorhandene Wassermenge einen bestimmten Wert erreicht hat, könnte die gegenseitige Anziehung der Wassermoleküle die Anziehung zwischen Wasserstoffion und Wasser ausgleichen. Bei noch höhern Verdünnungen könnte die Anziehung zwischen den Wassermolekülen die geringe Anziehung zwischen Wasserstoff und Wasser übertreffen, in welchem Falle die Komplexität der von der Säure gebildeten Hydrate mit der Verdünnung der Lösung abnehmen würde.

Die Komplexität des Hydrats würde demnach mit der Verdünnung bis zu einer bestimmten Verdünnung zunehmen. Bei diesem Punkte würde sie einen maximalen Wert erreichen, und bei weiterer Erhöhung der Verdünnung wird die Anzahl Moleküle Wasser, die mit einem Molekül des gelösten Stoffes verbunden sind, wieder abnehmen.

Das grosse Wasserbindungsvermögen des Lithiumions im Vergleich zu dem des Natrium- und Kaliumions gibt eine Erklärung für die Tatsache, dass das erstere trotz seiner verhältnismässig kleinen Masse eine verhältnismässig kleine Wanderungsgeschwindigkeit besitzt.

Organische Verbindungen.

Jones und Getman[1]) haben das Hydratationsvermögen einer Anzahl organischer Verbindungen — Nichtelektrolyte, sowohl wie Elektrolyte — untersucht. Die meisten Nichtelektrolyte zeigten wenig oder gar keine Neigung, sich in wässeriger Lösung mit Wasser zu verbinden. Es zeigten sich indessen einige ausgesprochene Ausnahmen, wie bereits mitgeteilt[2]) worden ist. Stoffe, wie Glycerin, Rohrzucker und Fruktose haben ein erhebliches Hydratationsvermögen. Eine interessante Tatsache ist, dass keine von den untersuchten organischen Säuren ein beträchtliches Wasserbindungsvermögen besitzt. Wir haben gesehen, dass die starken Mineralsäuren kein grosses Hydratationsvermögen haben. Dies beweist wieder die geringe Neigung des Wasserstoffions, sich mit Wasser zu verbinden.

---

[1]) Amer. chem. Journ. **32**, 308 (1904). [2]) Diese Zeitschr. **49**, 453 (1904).

Hydrate werden sowohl von Molekülen als von Ionen gebildet.

Die Resultate an gewissen Nichtelektrolyten zeigen sicher, dass Moleküle sich mit Wasser verbinden können. Die Resultate mit verdünnten Lösungen gewisser Salze weisen ebenso unzweifelhaft auf die Tatsache hin, dass auch Ionen ein Hydratationsvermögen besitzen. In der Tat sind es die Ionen, die das grösste Wasserbindungsvermögen haben, und bei den Elektrolyten bilden sie die Hauptfaktoren für die Bildung von Hydraten.

Es ist zu beachten, dass bei der hier ausgeführten Berechnung der annähernden Zusammensetzung der Hydrate kein Versuch gemacht worden ist, zwischen den Ionen und den Molekülen zu unterscheiden. Die Konzentrationen sind in g-Molekulargewichten des gelösten Stoffes angegeben. Die Hydrate sind auf Moleküle des gelösten Stoffes berechnet worden, da es unmöglich war, festzustellen, welcher Bruchteil des gebundenen Wassers auf die Moleküle, resp. auf die Ionen entfiel, sobald beide in der Lösung vorhanden waren.

Die Natur der Hydrate.

Das Wesen der Hydrate, die von den verschiedenen Stoffen gebildet werden, ist eine Sache von grossem Interesse. Sind dieselben definierte chemische Verbindungen, die in ihren allgemeinen Eigenschaften andern chemischen Verbindungen ähneln? Sie scheinen eine wohl charakterisierte Zusammensetzung zu haben; die gut definierten Gefrierpunkte der Lösungen deuten darauf hin. Es ist indessen bekannt, dass diese Hydrate, besonders bei höhern Temperaturen, unbeständig sind. Der grösste Teil des Wassers kann den Lösungen der obigen Verbindungen bei nur wenig über 100° liegenden Temperaturen entzogen werden, was darauf hindeutet, dass bei diesen Temperaturen die meisten Hydrate zerfallen sind. Es ist fraglich, ob diese Hydrate wirkliche chemische Verbindungen genannt werden sollen, in dem Sinne, in dem dieser Ausdruck gewöhnlich gebraucht wird. Wenn sie so bezeichnet werden, so ist immerhin zu bedenken, dass ihnen ein sehr geringer Grad von Stabilität eigen ist.

Zwischen der hier vertretenen Hydrattheorie und der ältern von Mendelejeff ist, wie bereits früher hervorgehoben[1]), genau zu unterscheiden. Nach der Mendelejeffschen Theorie bilden gewisse chemische Verbindungen bei der Auflösung in Wasser mit letzterm einige wenige definierte Verbindungen von sehr verschiedener Zusammensetzung.

[1]) Journ. Chim. Phys. **3**, **494** (1905) und Amer. chem. Journ. **33**, **584** (1905).

Nach der Theorie, welche durch die vorliegende Arbeit nahegelegt wird, kann eine Verbindung eine vollständige Serie von Hydraten bilden, von einem Molekül Wasser bis zu einer sehr grossen Anzahl von Molekülen, wobei wahrscheinlich jede von den zwischen den beiden Extremen liegende Zusammensetzung vorhanden ist. Da die Zusammensetzung des von einer gegebenen Substanz gebildeten Hydrats ausschliesslich von der Konzentration der Lösung oder, mit andern Worten, von der Massenwirkung des vorhandenen Wassers abhängt, so bewegt sich die Zusammensetzung der von einem Stoff, wie Nickelchlorid, gebildeten Hydrate innerhalb des ganzen Bereichs von verhältnismässig wenigen Molekülen Wasser bis hinauf zu 35 oder 40 Molekülen, je nach der Konzentration der Lösungen. Hieraus ist klar ersichtlich, dass die hier vertretene Hydrattheorie von der ältern, von Mendelejeff vorgeschlagenen fundamental verschieden ist.

Einige Farbänderungen in Lösungen.

Ein Teil der Untersuchungen, welche sich auf die hier erörterte Theorie beziehen, betrifft gewisse, in Lösungen stattfindende Farbenänderungen. Hinweise[1]) auf diese Veränderungen sind bereits früher gemacht worden. Sie zeigen sich bei Verbindungen, wie Kobaltchlorid, Kupferbromid usw. in Gegenwart von Calciumchlorid, Aluminiumchlorid und ähnlichen Verbindungen. Neuerdings ist eine Arbeit von Lewis[2]) erschienen, in welcher einige dieser Veränderungen besprochen werden. Diese Abhandlung ist ebenso wie eine der meinigen[3]) neulich von Donnan[4]) einer Kritik unterzogen worden. Donnan scheint der Ansicht zu sein, dass wir seine Arbeiten und Schlussfolgerungen auf diesem Gebiete teilweise übersehen haben. Der Grund, aus welchem ich auf seine Arbeit nicht Bezug genommen habe, ist, dass dieselbe in mehrern Hinsichten von Hartley kritisiert worden ist[5]). Unsere eigenen Arbeiten sind noch nicht weit genug gediehen, um uns bezüglich der strittigen Fragen zu überzeugen, und wir haben es daher vorgezogen, die einfachere Deutung der Erscheinungen anzunehmen, so lange wenigstens, bis sich dieselbe als unhaltbar erweist.

[1]) Journ. Chim. Phys. **3**, 494 (1905). — Amer. Chem. Journ. **34**, 290 (1905).
[2]) Diese Zeitschr. **52**, 224 (1905).
[3]) Diese Zeitschr. **52**, 231 (1905).
[4]) Diese Zeitschr. **53**, 317 (1905).
[5]) Journ. Chem. Soc. London **83**, 401 (1903).

Bisher erreichte Schlussfolgerungen.

Die folgenden Schlussfolgerungen haben sich bisher als Resultat dieser, während einer Reihe von Jahren fortgesetzten Versuche ergeben.

1. Diese Untersuchung hat nahezu einhundert Verbindungen, einschliesslich Säuren, Basen und Salze, und eine Reihe neutraler organischer Stoffe umfasst. Nahezu fünfzehnhundert Lösungen sind untersucht worden.

2. Die Gefrierpunkte, Leitfähigkeiten und spezifischen Gewichte dieser Lösungen sind gemessen worden. Auch die Brechung einer Anzahl derselben ist bestimmt worden.

3. Es sind vier Beweise angeführt worden, welche sämtlich die allgemeine Gültigkeit der hier vorgeschlagenen Hydrattheorie dartun. Dieselben sind:

Die relativen Lagen der Minima in dem Verlauf der Gefrier- und der Siedepunktskurve.

Die Beziehung zwischen Kristallwassergehalt und Gefrierpunktserniedrigung.

Der Einfluss der Temperatur der Kristallisation auf die Menge des Kristallwassers, und

die Fähigkeit gewisser Stoffe, in Lösung mehr Wasser zu binden, als ausserhalb der Lösung, wie sich dies durch Farbänderungen, besonders bei Lösungen von Kobaltchlorid zeigt, wenn sie mit kristallisiertem Calciumchlorid geschüttelt werden.

4. Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von einer ziemlich grossen Anzahl von Elektrolyten und einigen Nichtelektrolyten gebildet werden, ist berechnet worden. Diejenigen Stoffe, welche ohne Wasser kristallisieren, haben wenig oder gar kein Hydratationsvermögen. Im allgemeinen gilt der Satz: je grösser die Anzahl der Moleküle Kristallwasser ist, desto grösser ist auch die Hydratbildungsfähigkeit des Salzes.

5. Die gesamte Wassermenge, welche mit der gelösten Substanz verbunden ist, nimmt mit steigender Konzentration der Lösung zu. Die Anzahl Moleküle Wasser, die mit einem Molekül des gelösten Stoffes verbunden sind, nimmt gewöhnlich mit der Verdünnung der Lösung zu.

6. In einigen Fällen, z. B. bei den gewöhnlichen Säuren, geht die mit einem Molekül der gelösten Substanzen verbundene Wassermenge durch ein Maximum, wenn die Verdünnung erhöht wird. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache ist angeführt worden.

---

[1]) Amer. chem. Journ. **34**, 347 (1905).

7. Eine Anzahl organischer Verbindungen ist untersucht worden, aber nur wenige von ihnen zeigten ein ausgeprägtes Hydratationsvermögen.

8. Von einigen Stoffen ist gezeigt worden, dass sie die Fähigkeit haben, sich mit andern Lösungsmitteln als Wasser zu verbinden. Die betreffenden Versuche sind bisher auf Methyl- und Äthylalkohol beschränkt worden.

9. Es ist darauf hingewiesen worden, dass die in wässeriger Lösung gebildeten Hydrate unbeständig sind, besonders bei hohen Temperaturen. Sie werden gewöhnlich bei den Siedepunkten der Lösungen zersetzt, wobei das gesamte Wasser entweicht, bis auf das als Kristallwasser zurückgehaltene.

10. Als Ergebnis unserer Untersuchungen müssen wir den Schluss ziehen, dass in wässeriger Lösung Moleküle sowohl wie Ionen die Fähigkeit besitzen, sich unter Hydratbildung mit dem Wasser zu verbinden.

11. Die neue Hydrattheorie unterscheidet sich dadurch fundamental von der alten, dass sie der gelösten Substanz die Bildung von einer ganzen Reihe von Hydraten zuschreibt. Diese Hydrate können alle möglichen Zusammensetzungen, bis zu einem Maximum, haben, und zwar ist die Zusammensetzung abhängig von der Konzentration der Lösung, wie es nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist.

Stellung dieser Arbeit zur allgemeinen Theorie der Lösungen.

Welche Stellung diese Arbeit zur allgemeinen Theorie der Lösungen einnimmt, ist klar ersichtlich. Die Tatsache, dass ein Teil des Wassers mit der gelösten Substanz verbunden ist und daher nicht als Lösungsmittel wirkt, muss bei allen Lösungen, speziell bei den konzentrierten berücksichtigt werden. Sie erklärt zum grossen Teil das abnorme Verhalten konzentrierter Lösungen, und sie ist wahrscheinlich ein wichtiger Grund für das scheinbare Versagen der Gasgesetze bei der Anwendung auf solche Lösungen. Wenn dieser Umstand in Betracht gezogen werden wird, zugleich mit solchen andern Faktoren, wie sie in van der Waals' Gasgleichung auftreten, wird es sich wahrscheinlich zeigen, dass die Gasgesetze auf die osmotischen Drucke konzentrierter Lösungen ebensowohl anwendbar sind, wie auf konzentrierte Gase, vorausgesetzt, dass die erstern unter Bedingungen gemessen werden, welche den bei den Gasen herrschenden vergleichbar sind.

Versuche in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Nachdem gezeigt worden war, dass eine so grosse Zahl von gelösten Stoffen befähigt ist, sich mit Wasser zu verbinden, erhob sich

naturgemäss die Frage, ob gelöste Stoffe imstande sind, sich auch mit andern Lösungsmitteln wie Wasser zu verbinden. Gewisse Stoffe können mit Alkohol usw. kristallisieren, woraus mit Wahrscheinlichkeit zu folgern ist, dass sie sich mit diesem Lösungsmittel verbinden können. Die Untersuchungen von Jones und Getman[1]) machen es äusserst wahrscheinlich, dass Stoffe, wie Lithiumchlorid und Lithiumnitrat die Fähigkeit, sich mit Äthylalkohol zu verbinden, besitzen. Wir verfügen bereits über eine grössere Anzahl nicht publizierter, von Mc Master bestimmten Daten, die sich auf diese Frage beziehen. Diese Zahlen scheinen keinen Zweifel darüber bestehen zu lassen, dass sich gelöste Stoffe mit wenigstens bestimmten, nichtwässerigen Lösungsmitteln verbinden.

Zukünftige Untersuchungen.

Eine grosse Anzahl von Problemen ist durch die Untersuchungen, deren sehr kurze Mitteilung in dieser Abhandlung erfolgt ist, eröffnet worden. Einige von diesen werden jetzt in diesem Laboratorium bearbeitet, andere sollen in der nächsten Zukunft aufgenommen werden.

Zum Schlusse möchte ich meinem Carnegie-Assistenten, Herrn Dr. H. P. Bassett, der an dem Problem der annähernden Zusammensetzung der Hydrate mit unermüdlichem Fleisse gearbeitet hat, meinen Dank aussprechen.

[1]) Amer. chem. Journ. **32**, 338 (1904).

Chemisches Laboratorium, John Hopkins Universität.

Über den Verlauf der Schmelzkurven bei festen Lösungen (oder isomorphen Gemischen) in einem speziellen Fall.

Von

J. J. van Laar.

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. In ihrer interessanten Abhandlung über den „Isomorphismus usw. der Feldspate"[1]) wird von Arthur Day und Allen auch die Frage erörtert (loc. cit. Seite 40 ff.), ob der spezielle Fall, dass die beiden Schmelzkurven $T = f(x)$ und $T = f(x')$ für die flüssige und für die feste Phase zu einer einzigen, fast geraden Linie zusammenfallen, den „Lösungsgesetzen für verdünnte Lösungen" widerspricht oder nicht.

Selbstverständlich würde die Tatsache, dass die Schmelzkurve, z. B. der flüssigen Phase, kontinuierlich in fast gerader Richtung von der höchsten Schmelztemperatur T_1 bis zur niedrigsten T_2 absteigt, mit den bekannten van 't Hoffschen Gesetzen im Widerspruch sein, wenn x' genau $= x$ wäre.

Da jedoch der Grenzausdruck für $\frac{dT}{dx}$ bei $x = 0$ (siehe Formel (2)) das Glied $1 - \frac{x_0'}{x_0}$ enthält, so kann, wenn x' und x beide der Null sich nähern, die Differenz $x' - x$ in der Nähe von $x = 0$ zwar sehr gering sein, aber dennoch das Verhältnis $\frac{x_0'}{x_0}$ einen beliebigen endlichen Wert annehmen, so dass $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ keineswegs $= 0$ zu sein braucht.

Wir werden im folgenden untersuchen, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die beiden Schmelzkurven $T = f(x)$ und $T = f(x')$ in ihrem ganzen Verlauf nahezu geradlinig zusammenfallen, wie dieses in Fig. 1 gezeichnet ist.

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 1–54 (1903).

In einer Reihe von Abhandlungen habe ich, im Anschluss an meine frühern Untersuchungen über Schmelzkurven[1]), ausführlich alle denkbaren Fälle untersucht, welche bei isomorphen Gemischen von zwei Komponenten auftreten können[2]). Die auf thermodynamischem Wege von mir hergeleitete allgemeine Gleichung der Schmelzkurve repräsentiert sowohl den Fall vollkommener Mischbarkeit, wie den, wo beschränkte Mischbarkeit auftritt. Kontinuierlich gehen die verschiedenen Fälle ineinander über, und die Schmelzkurve kann bei beschränkter Mischbarkeit immer im labilen Teil unterhalb des eutektischen Punktes fortgesetzt werden, so dass dieselbe stets eine kontinuierliche Kurve bildet, welche in T_1 anfängt und in T_2 endet. Ob der eine oder der andere Fall auftritt, hängt nur ab von den Werten von T_1 und T_2 (den beiden absoluten Schmelztemperaturen), von q_1 und q_2 (den beiden Schmelzwärmen) und von den Grössen β und β', welche mit den Mischungswärmen in der flüssigen, resp. festen Phase in Beziehung stehen. Relativ hohe Werte von $\beta' - \beta$ — d. h. also, wenn die Mischungswärme in der festen Phase viel grösser ist als in der flüssigen Phase — geben beschränkte Mischbarkeit; relativ niedrige Werte dieser Differenz — die beiden Mischungswärmen sind alsdann nur wenig verschieden — geben vollkommene Mischbarkeit und eine kontinuierlich von T_1 nach T_2 verlaufende Schmelzkurve $T = f(x)$ mit einer korrespondierenden, ebenfalls kontinuierlichen Kurve $T = f(x')$, ohne dass ein Eutektikum auftritt.

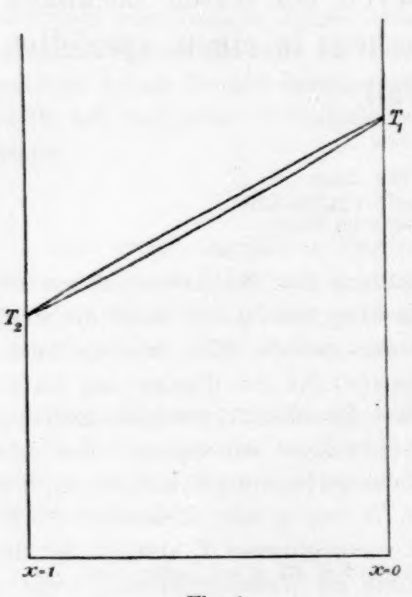


Fig. 1.

[1]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam: 8. Januar, 11. Februar und 11. Juni 1903.

[2]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam: 21. Juli, 12. November 1903 und 10. Februar 1904. Auch Archives Teyler (2) 8, 5ième Partie, 1904 (Sur les allures possibles de la courbe de fusion etc.).

2. Die von mir abgeleitete Formel für die beiden Schmelzkurven (Archives Teyler, loc. cit. p. 4) lautet:

$$T = T_1 \frac{1 + (\beta x^2 - \beta' x'^2)}{1 + \frac{R T_1}{q_1} \log \frac{1-x'}{1-x}} = T_2 \frac{1 + \frac{q_1}{q_2}[\beta(1-x)^2 - \beta'(1-x')^2]}{1 + \frac{R T_2}{q_2} \log \frac{x'}{x}} \cdot \quad (1)$$

Aus diesen Gleichungen kann man sich immer zwei einzelne Gleichungen:

$$T = f(x); \qquad T = f(x')$$

gebildet denken. Explizit ist dieses jedoch wegen der logarithmischen Funktionen unmöglich, nämlich im allgemeinen Fall, dass β und β' nicht $= 0$ sind.

βx^2 und $\beta' x'^2$ sind hier die (durch q_1 dividierten) differentiellen Mischungswärmen der ersten Komponenten (mit dem Schmelzpunkt T_1); $\beta(1-x)^2$ und $\beta'(1-x')^2$ die der zweiten Komponenten.

Aus (1) können nun leicht Ausdrücke für $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ und $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0$, sowie auch bei $x = 1$, hergeleitet werden (loc. cit. Seite 8—9). Der Ausdruck für $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ ist z. B.:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{R T_1^2}{q_1}\left(1 - \frac{x_0'}{x_0}\right). \quad (2)$$

Weiter wird durch Elimination von T aus (1) leicht gefunden (loc. cit. Seite 8), dass bei $x = 0$, $x' = 0$ die Beziehung gilt:

$$\log \frac{x_0'}{x_0} = \frac{q_2}{R}\left[\frac{1 - q_1/q_2(\beta' - \beta)}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]. \quad (3)$$

Und ein ähnlicher Ausdruck für $\lim \log \frac{1-x'}{1-x}$, wenn x' und $x = 1$ sind.

Nun wird $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ annähernd $= -(T_1 - T_2)$, wenn $\underline{\beta' - \beta}$ in der Nähe von $\underline{0}$ liegt, und die Relation $\underline{\frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1}}$ nahezu erfüllt ist — wenigstens wenn ausserdem $\underline{\frac{q_1}{T_1}}$ und $\underline{\frac{T_1 - T_2}{T_1}}$ relativ geringe Werte haben. Denn alsdann wird:

$$\log \frac{x_0'}{x_0} = \frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

oder mit $q_2 = q_1 \frac{T_2}{T_1}$:

$$\log \frac{x_0'}{x_0} = -\frac{q_1}{R T_1^2}(T_1 - T_2), \tag{3a}$$

so dass wir für (2) schreiben können:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{R T_1^2}{q_1}\left(1 - e^{-\frac{q_1}{R T_1^2}(T_1 - T_2)}\right),$$

d. h., da $e^{-\frac{q_1}{RT_1}\frac{T_1-T_2}{T_1}}$ bei geringen Werten von $\frac{q_1}{T_1}$ und $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ annähernd $= 1 - \frac{q_1}{R T_1^2}(T_1 - T_2)$ gesetzt werden kann:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -(T_1 - T_2). \tag{2a}$$

Hieraus ergibt sich, dass wenigstens der Anfangsverlauf der Kurve $T = f(x)$ alsdann in fast gerader Richtung von T_1 nach T_2 gerichtet ist.

Setzen wir nun in der Folge $\beta' = \beta = 0$ voraus, was in dem von uns betrachteten Fall immer mit grosser Annäherung erfüllt sein wird. Denn wie wir oben gesehen haben, muss $\beta' - \beta$ sehr gering sein — auch darum, weil nur in diesem Falle vollkommene Mischbarkeit auftritt; und da β in der flüssigen Phase stets eine gegen 1 vernachlässigbare Grösse ist, so wird auch β' einen Wert in der Nähe von 0 besitzen.

Dadurch vereinfacht sich unsere Gleichung in:

$$T = \frac{T_1}{1 + \frac{R T_1}{q_1} \log \frac{1 - x'}{1 - x}} = \frac{T_2}{1 + \frac{R T_2}{q_2} \log \frac{x'}{x}}, \tag{1a}$$

und es ist diese Gleichung, welche die sogenannte **ideale** Schmelzkurve bei **Mischkristallen** (feste Lösungen) angibt, und welche schon früher ausführlich von mir diskutiert worden ist[1]).

Jetzt lassen die Zusammensetzungen x und x' sich **explizit** in T ausdrücken. Wir finden nämlich (loc. cit. Seite 717):

$$x' = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_3} - 1}; \quad x = x' e^{\lambda_2},$$

wo

$$\lambda_1 = \frac{q_1}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right); \quad \lambda_2 = \frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right),$$

und

$$\lambda_3 = \lambda_1 + \lambda_2$$

ist.

In unserm Fall ist also, da $q_2 = q_1 \frac{T_2}{T_1}$, und somit $\lambda_3 = \frac{q_1}{R T_1} \frac{T_1 - T_2}{T}$ ist:

---

[1]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam: 10. Febr. 1904, S. 716—729

$$x' = \frac{e^{\frac{q_1}{RT_1}\frac{T_1-T}{T}}-1}{e^{\frac{q_1}{RT_1}\frac{T_1-T_2}{T}}-1}; \quad x = x' e^{\frac{q_1}{RT_1}\frac{T-T_2}{T}}. \qquad (4)$$

Bei geringen Werten von $\frac{q_1}{T_1}$ und $\frac{T_1-T_2}{T_1}$ $\left(\frac{T_1-T}{T}\right.$ und $\frac{T-T_2}{T}$ sind alsdann ebenfalls gering) wird dieses, da $e^\delta = 1 + \delta + \cdots$ ist, angenähert:

$$x' = \frac{T_1-T}{T_1-T_2}\left(1 - {}^1/_2 \frac{q_1}{RT_1}\frac{T-T_2}{T}\right); \quad x = x'\left(1 + \frac{q_1}{RT_1}\frac{T-T_2}{T}\right). \qquad (4a)$$

Und hieraus ist sofort ersichtlich, dass die ganze Kurve $T = f(x')$, und folglich auch, da x und x' nahezu gleiche Werte haben, $T = f(x)$ eine fast gerade Linie von T_1 nach T_2 ist.

Bedingung für den fast geradlinigen Verlauf der beiden fast zusammenfallenden Kurven ist also:

$$\frac{q_1}{T_1} \text{ nahezu } = \frac{q_2}{T_2}; \quad \frac{q_1}{T_1} \text{ und } \frac{T_1-T_2}{T_1} \text{ klein.} \qquad (5)$$

Ist beispielsweise $T_1 = 1800$, $T_2 = 1500$, $q_1 = 400$, so ist mit $R = 2$ angenähert:

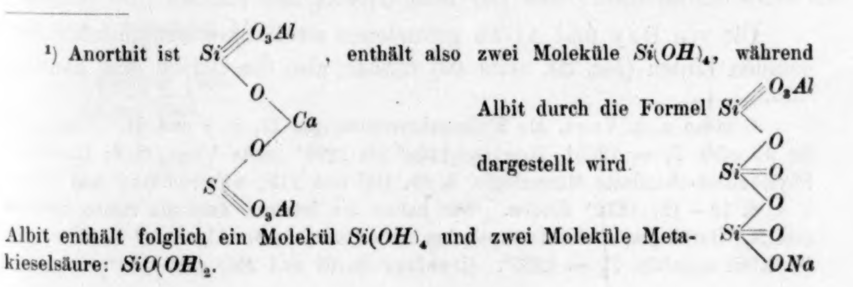
$$x = x'\left(1 + {}^1/_9 \frac{T-T_2}{T}\right).$$

Die grösste Abweichung δ zwischen x und x' in $x = x'(1+\delta)$ ist somit $\delta = {}^1/_{54}$, wenn $T = T_1$ ist. Denn alsdann ist:

$$\frac{T-T_2}{T} = \frac{T_1-T_2}{T_1} = \frac{1}{6}.$$

Und für alle andern Werte von T sind die Abweichungen geringer als ${}^1/_{54}$, d. h. geringer als $2\,^0/_0$. Bei $T = T_2$ ist $\delta = 0$.

3. Nun fanden Day und Allen (loc. cit. Seite 40) einen derartigen Verlauf bei isomorphen Gemischen von Anorthit und Albit[1]. Es kann aber leicht gezeigt werden, dass dieses durch den hohen Wert



[1] Anorthit ist [Formel], enthält also zwei Moleküle $Si(OH)_4$, während Albit durch die Formel [Formel] dargestellt wird. Albit enthält folglich ein Molekül $Si(OH)_4$ und zwei Moleküle Metakieselsäure: $SiO(OH)_2$.

der latenten Schmelzwärme q_1 bei den meisten Silikaten theoretisch unmöglich ist. Die Beziehung $\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}$ kann zwar bei so ähnlichen Körpern als annähernd erfüllt angesehen werden, aber $\frac{q_1}{T_1}$ ist jetzt nicht klein. Wir haben nämlich[1]):

Anorthit: $T_1 = 1532 + 273 = 1805$; $q_1 = 105 \times 278 = 29200$
Albit: $T_2 = 1220 + 273 = 1493$ (ungefähr); q_2 unbekannt.

Für $\frac{q_1}{RT_1}$ wird also 8·1, d. h. ein sehr grosser Wert gefunden.

[Die Schmelzwärme 105 g Kal. ist mit 278 [das Molekulargewicht des Anorthits, $(Al_2CaSi_2O_8)$] multipliziert. (Siehe auch für die Werte von q: Vogt II, Seite 65)].

Die Berechnung der Werte von x' und x nach (4) gibt jetzt die nachfolgenden Werte, welche in Fig. 2 graphisch dargestellt sind.

T	$8{\cdot}1\frac{T_1-T}{T}$	$8{\cdot}1\frac{T-T_2}{T}$	$8{\cdot}1\frac{312}{T}$	e^{λ_1}	e^{λ_2}	e^{λ_3}	x'	x
1775	0·137	1·287	1·424	1·147	3·622	4·154	0·047	0·17
1750	0·255	1·189	1·444	1·290	3·284	4·238	0·090	0·30
1725	0·376	1·089	1·465	1·456	2·971	4·328	0·14	0·41
1700	0·500	0·988	1·488	1·649	2·686	4·428	0·19	0·51
1675	0·629	0·880	1·509	1·876	2·411	4·522	0·25	0·60
1650	0·761	0·771	1·532	2·140	2·162	4·627	0·31	0·68
1625	0·897	0·658	1·555	2·453	1·931	4·735	0·39	0·75
1600	1·038	0·541	1·579	2·823	1·718	4·850	0·47	0·81
1575	1·183	0·421	1·604	3·264	1·524	4·973	0·57	0·87
1550	1·331	0·299	1·630	3·785	1·349	5·104	0·68	0·916
1525	1·487	0·170	1·657	4·424	1·185	5·243	0·81	0·956

Die gefundenen Werte werden nicht wesentlich geändert, wenn β und β' nicht genau $= 0$ sind; nur kommen alsdann die Kurven $T = f(x)$ und $T = f(x')$ beide etwas niedriger zu liegen. Denn da $\beta' - \beta$ immer positiv ist, so wird $\frac{x_0'}{x_0}$ nach (3) kleiner, somit $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ grösser negativ. Und das Gleiche gilt für $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0$.

Die von Day und Allen gefundenen zwei zusammenfallenden, fast geraden Linien (loc. cit. Seite 40) müssen also theoretisch eine deutlich

---

[1]) Siehe u. a. Vogt, die Silikatschmelzlösungen II, S 9 und 61. Vogt gibt für Anorthit $T_1 = 1220°$, Doelter 1250° bis 1290° (siehe Vogt, S. 8; Doelter, Physikalisch-chemische Mineralogie, S. 99, 100 und 245), während Day und Allen l. c. S. 18—19) 1532° fanden. Wir haben die letztere Zahl als richtig vorausgesetzt. Durch graphische Extrapolation findet man aus der Figur auf S. 40 loc. cit. für Albit ungefähr $T_2 = 1220°$. [Doelter (S. 99 und 245) gibt 1150°].

geöffnete Schlinge bilden, was denn auch von Vogt (loc. cit. Seite 187) gefunden worden ist. Nach Vogt gehört zu $x' = 0{\cdot}40$, $x = 0{\cdot}60$ ungefähr; nach unserer obigen Rechnung würde mit $x' = 0{\cdot}40$ ca. $x = 0{\cdot}76$ übereinstimmen.

Mit Rücksicht auf die Ungewissheit, speziell des Wertes für q, kann von etwaigen weitern Schlüssen nicht die Rede sein. So viel ist jedoch gewiss, dass die von Vogt gegebene Figur weit besser mit der Theorie in Übereinstimmung ist als das von Day und Allen gefundene.

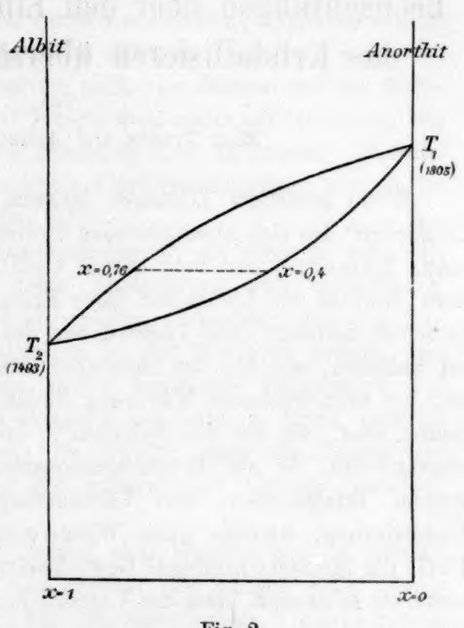


Fig. 2.

Ein geradliniger Verlauf mit fast zusammenfallenden Werten von x und x' ist nicht ausgeschlossen, aber dann muss q_1 einen viel geringern Wert besitzen. Wäre $q = 400$ bis 500 statt fast 30000, also wenigstens 60-mal geringer, dann erst wäre die Bedingung für das Zusammenfallen der beiden Kurven erfüllt. Das nämliche würde natürlich auch mit beträchtlich kleinern Werten von $T_1 - T_2$ zu erzielen sein[1]).

[1]) Möchte sich die Angabe Doelters (loc. cit. S. 245) bestätigen, dass der Schmelzpunkt des Anorthits 1300° nicht übersteigt, während der Schmelzpunkt des Albits = 1150° ist, so wird die Differenz $T_1 - T_2$ statt 312° etwa 150°, das ist also nur die Hälfte. Die in Fig. 2 gezeichnete Schlinge wird alsdann etwas weniger geöffnet sein, und man wird nach (4) leicht eine neue Tabelle für die Werte von x' und x berechnen können.

Dezember 1905
Januar 1906.

Beobachtungen über den Einfluss des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen.

Von

Max Trautz und **Arnold Anschütz.**

Wenn gesättigte Lösungen langsam eindunsten, so findet oft ein „Kriechen“ des sich abscheidenden Stoffes über die Ränder des Gefässes statt. Lemery[1]) und bald darauf Petit[2]) haben ihre Aufmerksamkeit dem Einfluss des Lichts auf diese Erscheinung zugewendet. Letzterer berichtet darüber: „Die Vegetationen des Salpeters bilden sich schneller im Schatten, als die des Salmiaks; letztere können sich im Schatten nur bei sehr trockener Witterung bilden, dagegen entstehen sie in der Sonne eher, als die des Salpeters“. Die Versuche waren aber nicht einwandsfrei, da auf Temperaturkonstanz keine Rücksicht genommen wurde. Infolgedessen fand Verdunstung der Lösungen, keine reine Lichtwirkung, sondern auch Wärmewirkung statt. Nach Dizé[3]) soll Petit die hierbei eintretende Gewichtsabnahme festgestellt haben. Dizé bemerkte seinerseits, dass die Vegetationen auch im Dunkeln entstanden. Ohne die Arbeiten Petits zu kennen, fand Chaptal[4]) im Jahre 1788, dass die Salze gewöhnlich an der vom Licht abgewendeten Seite vegetierten, bewies, dass die Vegetation auf Rechnung der Verdunstung zu setzen sei, und erhob Zweifel daran, ob Licht überhaupt bei diesen Kristallisationen eine nennenswerte Rolle spiele. 1790 beobachtete Dorthes[5]), dass Kampfer in bestrahlten Flaschen vor allem an den dem Licht zugewendeten Seiten sublimiert. Jod verhält sich analog. Campbell[6]) glaubte beobachtet zu haben, dass Glaubersalz in den dunkelsten Nächten besser auskristallisiert sei, als sonst, und bemerkt ausdrücklich, dass zur Kristallisation von Glaubersalz Licht nicht erforderlich sei.

---

[1]) Histoire de l'Académie Royale des Sciences 1707, 39.

[2]) Loc. cit. 1722, 134.

[3]) Sur la cristallisation des sels par l'action de la lumière: Journ. Phys. 34, 105 (1789); vgl. auch Voigts Magazin 7 (1790).

[4]) Journ. Phys. 33, 297 (1788) und Lichtenbergs Magazin 7, 153.

[5]) Ann. de Chim. 2, 92 (1790). — Grens Journ. der Physik 1, 497 (1790). — Crells Chem. Ann. 1, 546 (1790).

[6]) W. Nicholsons Journal of natural philosophy etc. 2, 117 (1802).

Ausser diesen Bemerkungen fanden wir nur noch eine Notiz von F. G. Wiechmann[1]), die sich auf unser Gebiet bezieht. Hierin findet sich der Vermerk, dass eine konzentrierte Lösung von teilweise invertiertem Zucker in Wasser im Lichte viel rascher kristallisierte, als im Dunkeln. Eine 91%ige, schwach saure Zuckerlösung kristallisierte im Sonnenlicht schon nach 135 Tagen, im diffusen Tageslicht erst nach 1095 Tagen, und im Dunkeln war sie nach vier Jahren erst zur Hälfte erstarrt. Letztere Erscheinung ist jedoch wohl mehr auf Rechnung von chemischen Umwandlungen durch Inversion usw. zu setzen. Wiechmann bezeichnete die Erscheinung als Photokristallisation, welche Bezeichnung hier beibehalten werden soll.

Da es sich nun bei den „Salzvegetationen" um schlecht definierte Erscheinungen handelt, indem dabei Verdunstung und undefinierte, feuchte Salzflächen eine grosse Rolle spielen, so suchten wir den Einfluss des Lichts auf die Kristallisation in der Weise zu prüfen, dass wir übersättigte Salzlösungen bei streng konstanter Temperatur und unter möglichst gleichen, andern Bedingungen, bald im Licht, bald im Dunkeln auskristallisieren liessen. Es wurden dann die Zeiten verglichen, die bei belichteter und bei unbelichteter Lösung denselben Effekt erreichen liessen.

In einem Glasthermostaten befand sich Wasser von $25 \pm 0{\cdot}04^{\circ}$. Dieses wurde lebhaft umgerührt und enthielt eine Anzahl unten offener Reagensröhren, die als Behälter für die eigentlichen Versuchsröhren dienten. Die Versuchsröhren waren ausgedämpfte, aufs sorgfältigste gereinigte Jenenser Reagensgläser von ca. 18 cm Länge, die oben mit Korken verschlossen wurden. Die „Belichtungsröhren" hingen einfach in den weitern, unten offenen Behältern, die Behälter der „Dunkelröhren" dagegen waren völlig mit Stanniol umkleidet, die untere Öffnung mit Steinkohlenstückchen völlig bedeckt, so dass mit dem Quecksilberoxalataktinometer nach mehrstündiger direkter Sonnenbestrahlung ein Eindringen von Licht nicht konstatiert werden konnte. Diese Behälter boten den Vorteil, dass das Versuchsgefäss ohne grössere Erschütterung auf Abscheidung von Kristallen geprüft werden konnte. Eine Umkleidung des Versuchsgefässes selbst mit Stanniol war untunlich, da durch das Loswickeln oder Losziehen der Hülle stets zu grosse Erschütterungen hervorgebracht wurden.

Die Lösungen wurden durch Ausprobieren in einer solchen Kon-

---

[1]) School of mines quarterly **17**, 342 (1896) und diese Zeitschr. **20**, 628 (1896) Referat.

zentration hergestellt, dass der Beginn der Kristallisation in der Regel binnen 24 Stunden einzutreten pflegte. Das hinderte aber begreiflicherweise nicht, dass sich oft die Kristalle schon nach wenigen Minuten oder auch erst nach einigen Tagen bildeten. Da im erstern Fall von einer Belichtungsdauer kaum die Rede sein konnte, so galten diese Versuche als fehlgeschlagen. Die mit langer Einwirkung des Lichts dagegen dürften als besonders massgebend in Rechnung gezogen werden.

Um die derartigen Schwierigkeiten zu verkleinern, wurde folgendes Verfahren gewählt. Die Lösungen wurden nach mehrmaligem Filtrieren noch heiss in die Reagensröhren eingefüllt (je 15 ccm), die zwei bis drei Stunden ausgedämpft und im Dampfschrank getrocknet worden waren. Auch wurden diese von Zeit zu Zeit mit Kaliumbichromatschwefelsäuregemisch gereinigt. Das ausgedämpfte Jenenser Glas verbürgte eine geringe Löslichkeit. Nach der Füllung wurden die Gläser sogleich mit Korkstopfen verschlossen und nach langsamer Abkühlung im Luftbade in den Thermostaten gebracht. Späterhin geschah dies sofort, ohne dass ein Unterschied im Verhalten eintrat. Es ist auch schon von Füchtbauer[1]) beobachtet worden, dass bloss rasche Unterkühlung von Lösungen nicht die Ursache vorzeitigen Auskristallisierens ist.

Die Reagensgläser wurden numeriert und solche, die sich stets durch vorzeitige Kristallisation bemerklich machten, ausgesondert.

Um noch sicherer zu gehen, wurde schliesslich noch die folgende Anordnung gewählt. Bei dem beschränkten Raum — es konnten nur neun Lösungen gleichzeitig einen Platz an der Sonne erhalten — und bei der so ungleichen Kristallisationsdauer von einigen Stunden bis zu mehrern Tagen konnten die einzeln auskristallisierten Lösungen nicht gleichzeitig wieder durch neue ersetzt werden. Die einzeln hergestellten waren jedoch in Konzentration und Keimzahl natürlich voneinander wohl sehr verschieden. Daher wurden die Versuche in Form einzelner Doppelversuche angestellt. Die heisse Lösung wurde stets in zwei möglichst gleiche Reagensgläser eingefüllt und in diesen selbst durch mehrmaliges Umfüllen noch einmal gemischt. Dann wurde im Thermostaten das eine belichtet, das andere im Dunkeln belassen. Zum nächsten Versuch mit derselben Lösung wurde die Stellung gewechselt, so dass diesmal das zweite ins Licht kam. So wurden neu auftretende schädliche Einflüsse stets sofort entdeckt.

Die Belichtung geschah teils durch diffuses Tageslicht, teils durch

---

[1]) Diese Zeitschr. 48, 549 (1904).

direkte Sonnenbestrahlung, die im günstigsten Fall täglich 4—5 Stunden währte. Die Versuche wurden daher nur während der Sommermonate Mai bis August vorgenommen.

Die Wahl der Salze richtete sich einerseits danach, ob man bei den betreffenden schon Photokristallisation bemerkt haben wollte. So wurde Chlorammonium[1]) und Salpeter untersucht. Andrerseits schien ein Zusammenhang von event. vorhandener Photokristallisation mit der Neigung zu Kristallo-[2]) oder Lyolumineszenz[1]) zu der Zeit, als diese Arbeit begonnen wurde, nicht ausgeschlossen, daher wurden noch Versuche mit Baryumchlorat und Baryumbromat[3]), Kaliumnatriumsulfat[4]), Chlorkalium[1]) angeschlossen. Endlich wurde noch als ein sichtbare Strahlen stark absorbierender Stoff Kupfersulfat geprüft.

Versuche mit Baryumchlorat.

Als zweckmässigste Konzentration wurde eine von $c_1 = 33\,\%\; Ba(ClO_3)_2$ ermittelt, die man durch Auflösen von 53 g kristallisiertem Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$, in 100 g Wasser erhält. Diese Lösung ist bei 40° gesättigt. Da die Konzentration der bei 25° gesättigten Lösung $c_2 = 27{\cdot}5\,\%$ beträgt, so ist die relative Übersättigung bei 25° gleich 19%.

Es wurden gegen 100 Versuche hiermit angestellt. Als ungültig wurden darunter die erklärt, die schon binnen zwei Stunden Kristallisation ergaben. Auch zeigten belichtete und unbelichtete Lösungen dieses Verhalten in gleichem Mass. Auch die gleichzeitig auskristallisierten Proben wurden ausgeschieden. Zeigten aber die gleichzeitig betrachteten Kristallisationen eines Doppelversuchs einen auffallenden Unterschied in ihren Mengenverhältnissen, so wurde das Resultat nicht verworfen. Dies ergab mit den übrigen gültigen 62 einwandsfreie Versuche:

Gruppe	Anzahl	Lebensdauer in Stunden	Belichtungsdauer in Stunden	davon kristallisieren zuerst im Licht	davon kristallisieren zuerst im Dunkeln
I.	26	$2^1/_2$—10	$2^1/_2$—10	10	16
II.	22	5 —22	5 —10	4	18
III.	14	24 — 6 × 24	12 — 6 × 12	4	10

Die Belichtung scheint hiernach Einfluss zu haben. Dass ihr relativer Einfluss mit dem Verhältnis Belichtungsdauer / Lebensdauer wächst, ist begreiflich, wenn man bedenkt, dass zufällige Störungen

[1]) Diese Zeitschr. 18, 529 (1896) und Wied. Ann. 54, 604.

[2]) Vgl. Z. f. Elektroch. 1904, 596. Ostwald.

[3]) Trautz und Schorigin, Zeitschr. f. wiss. Photogr. (3) 2, 80 (1905).

[4]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. und auch Bandrowski, Diese Zeitschr. 15, 323 (1894); 17, 234 (1895).

(Keime usw.) wahrscheinlich umso weniger in einer gegebenen Lösung vorhanden sind, je länger sie sich als solche erhält.

Eine Verunreinigung des Chlorats mit Chlorid, wie sie sich im käuflichen Baryumchlorat findet, zeigte keinen Einfluss auf die Wirkungsweise der Belichtung. Da im Dunkeln meist die erste Abscheidung eintrat, so könnte man die bei Baryumchlorat beobachteten Erscheinungen event. auf Temperaturverschiedenheiten zurückführen. Noch unsicherer waren die

Versuche mit Baryumbromat.

Die Konzentration betrug nur 1·04 % $Ba(BrO_3)_2$. Ein sicherer Einfluss des Lichts war durchaus nicht zu bemerken, vielleicht z. T. wegen der geringen Kristallmengen.

Versuche mit Kaliumnatriumsulfat, $2K_2SO_4.Na_2SO_4$, ergaben stets Auskristallisation im Dunkeln. Es wurden gleiche Mole Na_2SO_4 und $KHSO_4$ zu diesen Versuchen verwendet.

Versuche mit Kaliumnitrat

hatte schon Petit[1]) angestellt. Er meinte, dass dieses Salz im Licht besser kristallisiere. Unsere Versuche ergaben eher entgegengesetzte, aber auch ganz unsichere Resultate. Lösungen mit 32·5 % KNO_3 (= 27·5 relative Übersättigung bei 25°) hielten sich nur selten einige Tage.

Versuche mit Ammoniumchlorid

ergaben dagegen bei 29·1 % NH_4Cl = 3 relativer Übersättigung u. a. folgende Tabelle:

Gruppe	Anzahl	Lebensdauer in Stunden	Belichtungsdauer in Stunden	es kristallisieren zuerst im Licht	es kristallisieren zuerst im Dunkeln
I.	3	1— 5	1 — 5	3	—
II.	13	3—36	3 — 24	10	3
III.	1	3—24	3 — 12	1	—

Versuche mit Kaliumchlorid

ergaben ähnliche, aber weniger sichere Resultate, ebenfalls positive Photokristallisation:

Gruppe	Anzahl	Lebensdauer in Stunden	Belichtungsdauer in Stunden	es kristallisieren zuerst im Licht	es kristallisieren zuerst im Dunkeln
I.	8	2— 8	2— 8	5	3
II.	1	9—20	9	1	—
III.	3	22—26	10—14	2	1

Die Konzentration war 28·6 %, die relative Übersättigung 8 %.

[1]) Loc. cit

Versuche mit Kupfersulfat

ergaben in sämtlichen Fällen positive Photokristallisation, es kristallisierten stets die belichteten Lösungen. Die relative Übersättigung betrug 22·5 bei einer Konzentration von 38 % $CuSO_4 . 5 H_2O$.

Hieran schlossen sich

Versuche über Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit durch Licht.

Es wurden Versuche angestellt in der schon beschriebenen Weise, nur mit dem Unterschied, dass in jede Lösung — es wurden hier Lösungen von Baryumchlorat benutzt – eine grosse, für zwei Vergleichsgläser möglichst gleiche Zahl von Keimen eingebracht wurde. Dies geschah durch je einen dünnen, ausgeglühten Platindraht, der durch Eintauchen in eine 10%ige Lösung von Baryumchlorat und nachheriges Trocknen auf 5 cm Länge infiziert war. Diese Infektion war weder durch Wage, noch durch Mikroskop festzustellen. Dagegen bedeckten sich die Drähte schon nach kürzester Zeit in der Lösung mit einem weisslichen Überzug kleinster Kristalle. Die Drähte tauchten so tief ein, dass der infizierte untere Teil vom obern, resp. untern Ende der Lösung noch mindestens je 1 cm entfernt war. Die Platindrähte, die alle nahezu gleiches Gewicht hatten, wurden dann mit den daran befindlichen Kristallen gewogen.

Etwa 30 Doppelversuche im Sonnenlicht blieben ohne Resultat, auch dann, wenn statt des Sonnenlichtes sorgfältig durch Methylviolett, Kupfervitriolammoniak oder Kaliumbichromat filtriertes Licht benutzt wurde.

Belichtung von Kristallkeimen,

die von einer in bezug auf sie gesättigten Lösung umgeben waren, führte bei Baryumchlorat wieder zu dem Ergebnis, dass die unbelichteten Lösungen rascher kristallisierten.

Kritik der Ergebnisse.

Einen Einfluss des Lichts auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen anzunehmen, der von den durch das Licht bewirkten Temperaturänderungen unabhängig sei, liegt kein genügender Grund vor, obwohl auch das Gegenteil nicht völlig von der Hand zu weisen ist. Bei den beobachteten geringen Einflüssen des Lichts können sehr wohl zwei Ursachen bestimmend gewesen sein, die in entgegengesetzter Weise von der Temperatur abhängig sind.

1. Die Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle durch Steigerung der Übersättigung. Dies tritt im Dunkeln ein im Gegensatz zu den ceteris paribus im Licht befindlichen Lösungen. Letztere werden etwas wärmer, daher weniger übersättigt sein.

2. Die Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle durch Temperaturerhöhung. Sie ist durch Tammanns Arbeiten sicher festgestellt.

Beide Einflüsse werden sich übereinanderlagern, und je nach dem untersuchten Stoff wird der eine oder andere Einfluss überwiegen. Endlich ist man auch auf wenigen Gebieten so vielen undefinierten Fehlerquellen ausgesetzt, als auf dem der übersättigten Lösungen. Die Entscheidung über den direkten Einfluss des Lichts als solchen ist daher bis zu dem Zeitpunkt hinausgeschoben, an dem man über die Abhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von äussern Bedingungen vollkommener unterrichtet ist als jetzt. Gross kann dieser direkte Einfluss bei den angeführten Versuchen nicht sein.

Philos. Abt. d. Chem. Lab. d. Universität Freiburg i./B.
Januar 1906.

Über Silberoxyd und Silbersuboxyd.

Von

Gilbert Newton Lewis [1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Wegen der Unsicherheit des Wertes, welcher jetzt für das elektrolytische Potential des Sauerstoffs angenommen wird, habe ich versucht, diese überaus wichtige Grösse nach einer indirekten Methode zu berechnen. Eine für diese Rechnung wichtige Zahl ist der Zersetzungsdruck von Silberoxyd bei 25°, dessen Ermittlung der Gegenstand dieser Abhandlung ist. Nebenbei wird es notwendig sein, auf die Frage der Existenz des Silbersuboxyds, das von verschiedenen Chemikern beschrieben worden ist, näher einzugehen.

Le Chatelier hat als erster die Reversibilität der Reaktion:

$$2\,Ag_2O = 4\,Ag + O_2$$

gezeigt. Durch Zersetzung von Silberoxyd in einer zugeschmolzenen Röhre bei 300° erhielt er einen Druck von 10 Atmosphären. Anderseits beobachtete er eine Oxydation des Silbers, wenn er dasselbe bei der gleichen Temperatur in Sauerstoff von 15 Atmosphären erhitzte. Er schloss daraus, dass der Zersetzungsdruck des Silbers zwischen 10 und 15 Atmosphären liegt.

Bei Kenntnis dieses Druckes für eine Temperatur und der Zersetzungswärme sollte es möglich sein, mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung den Druck bei einer andern Temperatur zu berechnen. Eine derartige Rechnung muss indessen mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. Es muss vor allem sicher festgestellt sein, dass man es bei beiden Temperaturen auch wirklich mit genau der gleichen Reaktion zu tun hat.

Guntz[2]) hatte nun nachzuweisen gesucht, dass der Druck, den er durch Erhitzen von Silberoxyd in einer geschlossenen Röhre auf 358° erzielte, nicht der Zersetzungsdruck des Silberoxyds, sondern derjenige des Silbersuboxyds sei. Er nahm also an, dass das Silberoxyd zunächst völlig in Suboxyd und Sauerstoff zerfiele, nach der Gleichung:

---

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

[2]) Compt. rend. **128**, 996 (1899).

$$4\,Ag_2O = 2\,Ag_4O + O_2,$$

und dass sich das Suboxyd dann teilweise bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes nach der Gleichung:

$$2\,Ag_4O = 8\,Ag + O_2$$

zersetzte.

Die Existenz eines solchen Suboxyds würde die Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes des Systems Ag, Ag_2O, O_2 nicht verhindern, denn dieser Druck liesse sich leicht aus dem Gleichgewichtsdruck des Systems Ag_2O, Ag_4O, O_2 und demjenigen des Systems Ag_4O, Ag, O_2 berechnen.

Ich werde jedoch zeigen, dass in meinen Versuchen innerhalb eines weiten Temperaturbereiches Silbersuboxyd nie auftrat, und dass die Versuche, welche Guntz veranlassten, an dessen Existenz zu glauben, wahrscheinlich auf andere Weise zu erklären sind.

Ich werde zuerst Messungen der Zersetzungsdrucke, die beim Erhitzen von Silberoxyd auf verschiedene Temperaturen erhalten wurden, beschreiben, und ich will dann zeigen, dass die beobachteten Drucke die wirklichen Gleichgewichtsdrucke des Systems Ag_2O, Ag, O_2 sind.

Es wurden zwei Präparate von Silberoxyd zu diesen Versuchen verwendet. Sie werden mit A und mit B bezeichnet werden. A wurde unter Kohlensäureausschluss aus heisser verdünnter Baryumhydroxyd- und Silbernitratlösung dargestellt, wie in meiner Abhandlung über die Kinetik der Silberoxydzersetzung angegeben[1]). B war ein Mercksches, als „reinstes“ bezeichnetes Präparat. Beide Präparate wurden vor ihrer Verwendung mehrere Stunden lang auf 300° erhitzt.

Zersetzungsdruck von Silberoxyd bei 325°.

Der erste Versuch wurde bei 325°[2]) in einem Thermostaten von geschmolzenem $KNO_3 - NaNO_3$, wie ich ihn früher beschrieben habe, ausgeführt[3]). Der Apparat zur Messung der Drucke bestand aus einem starken Messingrohr von ungefähr 2 m Länge und 1 cm innerm Durchmesser, welches an dem untern Ende geschlossen war und an dem obern mit einem Metallmanometer in Verbindung stand. In das untere Ende des Messingrohres war eine dünne, 7 cm lange Glasröhre eingesetzt, welche das Silberoxyd (Präparat B) enthielt. Um den gesamten Luftraum des Apparates nach Möglichkeit zu vermindern, war der

---

[1]) Diese Zeitschr. **52**, 310 (1905).

[2]) Alle benutzten Thermometer wurden mit einem Reichsanstalt-Normalthermometer verglichen. Die angeführten Temperaturen sind korrigiert.

[3]) Loc. cit.

übrige Teil des Messingrohrs so weit wie möglich mit einem gut passenden Glasstab ausgefüllt. Nachdem der Apparat mit Hilfe eines für diesen Zweck vorgesehenen Hahnes evakuiert worden war, wurde der untere Teil des Rohres ungefähr 30 cm tief in den Thermostaten eingesenkt.

Die Zersetzung begann nach einigen Stunden, und in fünf Tagen erreichte der Druck ein konstantes Maximum, wie dies aus Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

Zeit in Stunden	Druck in Atmosphären
12	18·5
24	26·5
48	29·8
72	30·1
96	31·5
120	31·8
144	31·8

Um das Gleichgewicht auch von der entgegengesetzten Seite zu erreichen, wurde das Rohr dann einige Stunden lang auf eine höhere Temperatur erhitzt und hierauf in den Thermostaten zurückgebracht. Der Druck war auf 34 Atmosphären gestiegen und fiel allmählich, wie aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Zeit in Stunden	Druck in Atmosphären
0	34
24	33·4
48	32·5
72	32·3

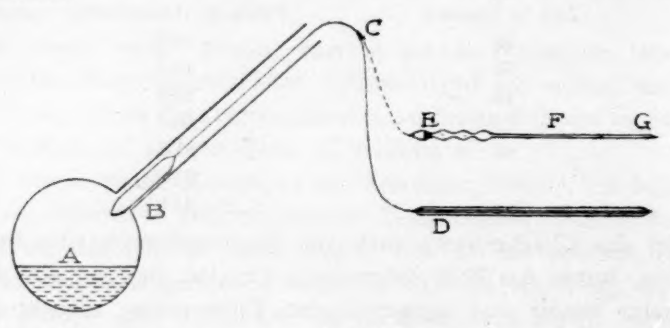
Es ist demnach augenscheinlich, dass der Gleichgewichtsdruck zwischen 31·8 und 32·3 Atmosphären liegt. Das Manometer war mit einem Normalmanometer verglichen worden, doch können die Abweichungen eine halbe Atmosphäre betragen. Wir wollen deshalb rund 32 Atmosphären als Zersetzungsdruck bei 325° betrachten.

Während dieses ganzen Versuchs zeigte sich nicht die geringste Undichtigkeit des Rohrs, und der ganze Apparat arbeitete in äusserst befriedigender Weise. Leider wurden die Versuche in diesem Stadium durch den Umzug in ein anderes Laboratorium unterbrochen, woselbst sie mit neuen und einfachern Apparaten fortgesetzt werden mussten.

Versuche bei 302°.

Nachdem eine indirekte Methode nicht zum Ziel geführt hatte, wurde das folgende Verfahren angewandt.

Zwei Glasröhren, die eine von einer innern Weite von 1 mm, die zweite von 3 mm wurden zusammengeschmolzen und dann an der Verbindungsstelle auseinander gezogen, so dass eine Kapillare von ca. $1\frac{1}{2}$ m entstand (*BCD* in Fig. 1). In die engere Röhre *D* wurde eine kurze Quecksilbersäule eingeführt und das offene Ende zugeschmolzen. Auf diese Weise entstand ein gewöhnliches geschlossenes Manometer, welches am Ende des Versuchs in der üblichen Weise kalibriert werden konnte. Die Röhre *B* wurde mit Silberoxyd gefüllt und am offenen Ende zugeschmolzen.



Zur Erzielung der gewünschten Temperatur diente Diphenylamindampf. Aus Sparsamkeitsrücksichten wurde an Stelle eines grössern Bades eine langhalsige gläserne Kochflasche benutzt, welche ihren Zweck in befriedigender Weise erfüllte. Der Hals derselben hatte ungefähr 2 cm Durchmesser und war aussen durch eine Asbesthülle geschützt. Die Temperatur des Dampfes an verschiedenen Stellen des Flaschenhalses wurde häufig geprüft. Die Schwankungen überstiegen selten $\frac{1}{2}^{0}$, wenn Berührung mit den Wandungen vermieden wurde. Die Röhre *B* wurde durch eine einfache Vorrichtung in dem Hals der Flasche festgehalten, so dass sie die Wandungen nicht berühren konnte.

In einer frühern Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Zersetzung des Silberoxyds äusserst langsam verläuft, bis eine grosse Menge Silber gebildet wird, welches als Katalysator wirkt. Deshalb wurde zur schnellern Einstellung des Gleichgewichts die Röhre mit dem Silberoxyd anfänglich über die Badtemperatur hinaus erwärmt, bis sich ein Teil des Oxyds zersetzt hatte. Sie wurde dann in das Bad gebracht und dauernd erhitzt. Eine Unterbrechung trat nur ein, wenn — immer nach 24 Stunden — das Diphenylamin erneuert wurde. Nach dem Wiedereinbringen in das Bad nahm der Druck stets gleich denselben Wert an, den er vor der Entfernung der Röhre gehabt hatte, so dass durch

das schnelle Abkühlen und Erwärmen die Reaktion nicht merklich beeinflusst worden war.

Während des Versuchs variierte die Temperatur zwischen 301·5 und 303°. Wir können 302 als die Durchschnittstemperatur betrachten. (Ein Grad Temperaturänderung bewirkt eine Änderung des Zersetzungsdruckes von weniger als einer halben Atmosphäre.)

Ein Versuch mit Präparat *B* ergab die folgenden Drucke:

Tabelle 3.

Zeit in Tagen	Druck in Atmosphären
1	11·1
2	15·1
3	17·3
4	18·8
5	19·5
6	19·7
7	19·7
8	19·7

Ein vorhergehender Versuch, bei dem weniger lange auf die Einstellung des Gleichgewichtszustandes gewartet worden war, ergab, dass der Gleichgewichtsdruck ungefähr bei 20·2 Atmosphären liegen und jedenfalls kleiner als 21·5 Atmosphären sein musste.

Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, dass der Zersetzungsdruck bei 302° entgegen Le Chateliers Ansicht höher als 16·7 Atmosphären ist und zwischen 19·7 und 21·5 Atmosphären liegt. Wahrscheinlich ist die niedrigere Zahl richtiger. Wir wollen 20·5 Atmosphären als einen für unsere Zwecke genügend genauen Wert betrachten.

Versuche bei 445°.

Die nächsten Versuche wurden bei der Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, und zwar gelangten zwei Methoden zur Verwendung, eine indirekte, bei welcher der Druck aus der Gasmenge, die in einem Teil des Apparates (von bekanntem Volumen) enthalten war, berechnet wurde und eine direkte, welche der bei 302° verwendeten ähnlich war. Statt der Röhre *D* wurde eine solche von der Form *EFG* verwendet. Bei beiden Methoden trat häufig die Schwierigkeit auf, dass noch vor Erreichung des Gleichgewichtsdruckes alles Silberoxyd zersetzt war. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurde die Röhre *B* nur zur Hälfte mit Ag_2O und dann mit trockenem, gepulvertem Kaliumpermanganat gefüllt. Letzteres zersetzt sich bei der Badtemperatur momentan und liefert viel mehr Sauerstoff, als ein gleiches Volumen Ag_2O. Beide Substanzen wurden durch etwas Asbest getrennt.

Die Versuche mit dem Quecksilbermanometer zeigten, dass sich das Gleichgewicht, je nach dem Silberoxydpräparat, in 15 bis 20 Minuten einstellte. In einem Versuch wurde nach Erreichung des konstanten Druckes aus einer bei *C* angebrachten und mit $KMnO_4$ gefüllten Glaskugel Sauerstoff entwickelt. Der hierdurch anfänglich erhöhte Druck nahm infolge der Wiederoxydation des Silbers in *B* in weniger als 10 Minuten den ursprünglichen konstanten Wert an. Wir haben es also mit einem wirklichen Gleichgewicht zu tun.

Die ersten Versuche nach beiden Methoden erwiesen sich als unbefriedigend, bis es sich herausstellte, dass die Temperatur in dem Halse der Flasche nicht konstant, sondern von einer Reihe verschiedener Bedingungen, wie Neigung der Kochflasche, Höhe der Heizflamme usw., abhängig war. Dieser Unterschied zwischen dem Diphenylamin- und dem Schwefelbad beruht wohl weniger auf der Höhe der Temperatur, als auf der grössern Viskosität des flüssigen Schwefels, der sich in dem Halse der Flasche kondensiert.

Um die Temperaturänderungen durch verspritzte Tröpfchen von überhitztem Schwefel auszuschliessen, war bisher das Silberoxyd in dem Flaschenhalse untergebracht worden. Da sich aber diese Fehlerquelle als gering erwies, wurde jetzt das Silberoxyd in das Innere der Flasche gebracht. Ein Reichsanstalt-Normalthermometer zeigte, dass die Temperatur der Flüssigkeit unter verschiedenen Bedingungen zwischen 445 und 446° und diejenige des unmittelbar über der Flüssigkeit befindlichen Dampfes zwischen 443·5 und 444·5° schwankte.

Da das Thermometer um 1—2° fehlerhaft gewesen sein kann (es war bei 397 und 505° kalibriert), wollen wir für die Temperatur des Dampfes im Innern der Flasche, woselbst sich die Röhre *B* in den folgenden Experimenten befand, den allgemein angenommenen Wert des Siedepunktes des Schwefels, nämlich 445° setzen.

Es wurden nun vier neue Versuche nach der Manometermethode angestellt. Zur Illustration seien die Details für den ersten davon gegeben. Die Stellungen der Quecksilbersäule (Entfernung vom Ende des Manometers) sind in Intervallen von ca. 5 Minuten in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4.

Anfang des Versuchs um 10 Uhr 25 Min.

Entfernung in mm	Zeit
65	10ʰ 32
53·9	10 35
49·0	10 40
45·9	10 45

Entfernung in mm	Zeit
45·5	10 50
45·2	10 55
45·2	11
45·2	11 05
45·3	11 10
45·2	11 15
45·2	11 25

Die Kapillare bei *C* wurde dann abgebrochen und das Manometer kalibriert. 0·842 g Quecksilber füllten das ganze Manometer, 0·00413 g füllten es bis zu dem Punkt 45·2 mm vom Ende, wo die *Hg*-Säule ihren Stillstand erreicht hatte. Nach dem Boyleschen Gesetz war daher der Druck $\frac{0{\cdot}842}{0{\cdot}00413} = 204$ Atmosphären.

Die Ergebnisse dieses und dreier anderer Versuche enthält Tabelle 5

Tabelle 5.

Nr. des Versuchs	Präparat	Druck
1	*B*	204
2	*B*	191
3	*B*	200
4	*A*	205

In Versuch 2 war das ganze Silberoxyd zersetzt. Der Wert ist deshalb zweifellos zu niedrig. Als Mittelwert der drei übrigen ergibt sich ein Druck von 203 Atmosphären.

Die vorhergehenden Rechnungen sind unter der Voraussetzung durchgeführt, dass die Luft im Manometer dem Boyleschen Gesetz gehorcht. Nach Amagat[1]) ist der richtige Druck der Luft in der Nähe von 200 Atmosphären, bei 0°, ungefähr 2½ % höher, als er sich nach dem Boyleschen Gesetz aus dem Volumen berechnet. Bei 30°, der Temperatur des Manometers, wird diese Korrektion etwas niedriger sein, etwa 2 %. Wir erhalten demnach 207 Atmosphären als den Gleichgewichtsdruck von Silberoxyd bei 445°.

Existiert ein Silbersuboxyd?

Guntz[2]) erhitzte Silberoxyd 5 Stunden lang auf eine Temperatur von 358° und erhielt einen Druck von 49 Atmosphären. Er betrachtete denselben als den Gleichgewichtsdruck des Vorganges:

$$2\,Ag_4O = 8\,Ag + O_2,$$

und er führt als Beweis hierfür den folgenden Versuch an.

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **19**, 345 (1880); (5) **22**, 353 (1881).

[2]) Loc. cit.

In einer geschlossenen Röhre wurden bekannte Mengen von Silber und Silberoxyd mit einer solchen Menge $KMnO_4$ auf 358° erhitzt, dass der durch das letztere entwickelte Sauerstoff einen 49 Atmosphären übersteigenden Druck besass. Nachdem die Erhitzung drei Tage lang fortgesetzt worden war, wurde die Röhre rasch abgekühlt, und es stellte sich heraus, dass das Silber eine Gewichtszunahme, das Silberoxyd dagegen eine Gewichtsabnahme erfahren hatte, welche in beiden Fällen die Bildung von Ag_4O anzeigten.

Ich werde zeigen, dass bei meinen sämtlichen Versuchen, bei Temperaturen von 300—445° und mit zwei verschiedenen Silberoxydpräparaten, das Silbersuboxyd nie gebildet wurde. Es erscheint schwierig, meine Resultate mit denjenigen von Guntz zu vereinbaren. Natürlich wäre es denkbar, dass das Suboxyd existenzfähig ist, und dass es in manchen Fällen auftritt, in andern nicht, gerade so wie gelegentlich ein bestimmtes Hydrat aus einer wässerigen Lösung ausfallen kann, obgleich es häufig unter scheinbar den gleichen Bedingungen nicht erscheint. Indessen neige ich zur Ansicht, dass zur Erklärung der Guntzschen Versuche die Annahme eines Suboxyds überflüssig ist. In den Fällen, wo der Druck in der Röhre den Zersetzungsdruck des Silberoxyds übertraf, kann die Gewichtszunahme des Silbers durch eine Oxydation desselben zu Silberoxyd erklärt werden. Der Gewichtsverlust des Silberoxyds kann nur durch die Annahme, dass es Wasser oder Kohlensäure enthielt, eine Erklärung finden. Ich würde dies für unwahrscheinlich halten, wenn nicht meine eigenen Versuche gezeigt hätten, wie schwer es ist, Silberoxyd frei von diesen Verunreinigungen darzustellen und aufzubewahren. Es ist vielleicht nicht allgemein bekannt, dass Silberoxyd aus der Luft rasch Kohlensäure und Wasser aufnimmt. Nur sehr schwer lassen sich diese Verunreinigungen wieder entfernen. Etwas Kohlensäure bleibt häufig noch zurück, wenn das Silberoxyd auch 1—2 Stunden auf 300° erhitzt worden ist.

Dass Silbersuboxyd in keinem der von mir angeführten Versuche anwesend war, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen. Nach der Phasenregel können Ag, Ag_2O, Ag_4O und O_2 nicht alle nebeneinander im Gleichgewicht bestehen. Bei Abwesenheit von Ag_4O ist nur ein Gleichgewichtszustand möglich, derjenige zwischen Ag, Ag_2O und O_2. Wenn dagegen das Suboxyd existenzfähig ist, so müssten zwei Gleichgewichtszustände möglich sein, nämlich zwischen Ag_2O, Ag_4O, O_2 und zwischen Ag_4O, Ag, O_2. Beim Einschliessen von Silberoxyd in ein kleines Volumen würde der erste Zustand eintreten, in einem grossen Volumen der zweite.

In allen beschriebenen Versuchen enthielten die Mischungen zuletzt metallisches Silber, daher musste das übrige schwarze Pulver eine einzige Phase darstellen, entweder nur Oxyd oder nur Suboxyd. Wir wollen das letztere annehmen und zusehen, was für Folgerungen sich hieraus ergeben würden. Wir wollen z. B. annehmen, dass der Druck von 32 Atmosphären, den wir bei 325° erhielten, der Zersetzungsdruck des Silbersuboxyds sei. Nun wollen wir in das Rohr so viel Silberoxyd einführen, dass, falls es vollständig nach der Gleichung:

$$4\,Ag_2O = 2\,Ag_4O + O_2$$

zerfiele, ein Druck von über 32 Atmosphären entstünde. Metallisches Silber könnte sich dann nicht bilden, und das einzige mögliche Gleichgewicht wäre das zwischen Oxyd und Suboxyd.

Der Versuch wurde angestellt. Eine Glasröhre wurde mit Ag_2O gefüllt, zugeschmolzen und eine Woche lang auf 325° erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich eine beträchtliche Menge Silber gebildet, obgleich — nach dem Volumen der Röhre und der Menge Ag_2O — ein Druck von über 100 Atmosphären durch die Umwandlung schon von Ag_2O in Ag_4O hervorgerufen hätte werden müssen. Ein ähnlicher Versuch wurde bei 445° ausgeführt. Eine geringe Menge von Silber wurde in eine Röhre gebracht, mit etwas Glaswolle überdeckt und der Rest der Röhre soweit wie möglich mit Silberoxyd gefüllt. Die Röhre wurde dann zugeschmolzen und fünf Tage lang im Thermostaten gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war nicht nur das Silber nicht oxydiert, sondern es hatten sich weisse Flecken von Silber überall im Oxyd gezeigt.

Noch schlagender wird die Abwesenheit von Silbersuboxyd durch die Versuche bei 302° bewiesen. In einem dieser Versuche, welche einen Gleichgewichtsdruck von ca. 20 Atmosphären ergaben, wurden das Volumen der Röhre und des Manometers und das Gewicht des Silberoxyds bestimmt. Es zeigte sich, dass die Silberoxydmenge ausgereicht hätte, einen Druck von 35 bis 40 Atmosphären hervorzubringen, wenn es sich nur in Suboxyd verwandelt hätte, dennoch fand sich zuletzt eine beträchtliche Menge Silber in der Mischung.

Schliesslich konnte auch durch direkte Analyse gezeigt werden, dass das zurückgebliebene schwarze Pulver kein Silbersuboxyd war. Es kam manchmal vor, dass am Ende des Versuchs das Silberoxyd in einem Teil der Röhre fast gänzlich zersetzt war, während es in einem andern Teil scheinbar unverändert geblieben war. Dies rührte daher, dass infolge der autokatalytischen Beschleunigung der Vorgang dort schnell verläuft, wo er einmal begonnen hat. In einem Versuch bei 302° schien ein beträchtlicher Teil des schwarzen Rückstandes kein

Silber zu enthalten. Es wurden 0·0892 g davon in einem mit einer Gasbürette verbundenen Rohr erhitzt. Die entwickelte Menge Sauerstoff betrug 4·71 ccm (bei 27° und 760 mm). Reines Silberoxyd hätte 4·73 ccm O_2 liefern sollen, also eine unerwartet gute Übereinstimmung.

In den Versuchen bei 445° war das zurückgebliebene Oxyd nie frei von Silber. Zur Analyse wurden zwei Proben, welche am wenigsten zersetzt erschienen, gewählt. Von der ersten gaben 0·205 g 7·24 ccm O_2 (berechnet für reines Ag_2O = 10·85 ccm; für Ag_4O = 5·42 ccm). Von der zweiten Probe lieferten 0·0851 g 4·35 ccm O_2 (berechnet für Ag_2O = 4·52 ccm; für Ag_4O = 2·26 ccm). Demnach kann der schwarze Rückstand auch hier kein Silbersuboxyd sein, sondern er besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von Silberoxyd und Silber.

Die Bildungswärme des Silberoxyds.

Nach der Feststellung, dass der schwarze Rückstand in den Versuchen bei 302° und wahrscheinlich auch den andern Temperaturen die Zusammensetzung Ag_2O hat, bleibt noch die Möglichkeit, dass wir es bei höhern Temperaturen mit einer allotropen Form des Ag_2O zu tun haben. Es würde demnach ein Umwandlungspunkt zwischen Zimmertemperatur und den Temperaturen unserer Versuche liegen, in welchem die Eigenschaften des Silberoxyds eine Unstetigkeit erleiden. Diese Unsicherheit muss aufgeklärt werden, bevor der Zersetzungsdruck des Ag_2O bei 25° aus den Drucken bei höhern Temperaturen berechnet werden kann.

Zur Entscheidung der Frage wollen wir aus der Veränderung des Zersetzungsdruckes des Ag_2O zwischen 302 und 445° die Zersetzungswärme des Silberoxyds bei diesen Temperaturen berechnen und diesen Wert mit dem für gewöhnliche Temperatur nach andern Methoden erhaltenen vergleichen.

Die Zersetzungswärme lässt sich aus der Veränderung des Druckes mit der Temperatur nach der van't Hoffschen Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \tag{1}$$

berechnen, wo p den Zersetzungsdruck, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und Q diejenige Wärmemenge bedeutet, die aufgenommen wird, wenn ein Mol O_2 nach der Gleichung:

$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

gebildet wird. Die van't Hoffsche Gleichung ist nicht streng gültig, sondern ist mit Hilfe zweier Annahmen aus der Clausiusschen Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v - V)} \tag{2}$$

abgeleitet, wo v das Molekularvolumen des Sauerstoffs bei der Temperatur T und dem Druck p, und V die gesamte Volumenänderung des festen Systems bedeutet, d. h. das Volumen von zwei Molen Silberoxyd minus dem von vier Molen Silber. Q ist die während der Zersetzung absorbierte Wärmemenge. Sie kann ersetzt werden durch den Ausdruck: $U + p(v - V)$, wo U die die Zersetzung begleitende Zunahme der innern Energie und $p(v - V)$ die geleistete Arbeit darstellt. Bei der Integration der van't Hoffschen Gleichung wird U gewöhnlich als konstant betrachtet. Da es sich hier aber um ein grosses Temperaturintervall handelt, wird es richtiger sein, diese Grösse als eine lineare Funktion der Temperatur zu betrachten, nach der Gleichung:

$$U = U_0 - CT, \tag{3}$$

wo C die Abnahme der Wärmekapazität des Systems während der Zersetzung von zwei Molen Silberoxyd bedeutet. Gleichung (2) kann daher auch geschrieben werden:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{U_0 - CT + p(v - V)}{T(v - V)}. \tag{4}$$

Um Gleichung (1) aus (2) oder (4) abzuleiten, sind die beiden Annahmen erforderlich, dass der Sauerstoff den Gasgesetzen gehorcht, und dass das Volumen V gegen v vernachlässigt werden kann. Wegen der schon bei gewöhnlichen Temperaturen geringen Abweichungen des Sauerstoffs von den Gasgesetzen[1]) kann die erste Annahme keine merklichen Fehler bedingen. Die zweite Annahme dagegen ist nicht mehr gerechtfertigt bei dem Versuch bei 445°, wo infolge des hohen Druckes v so klein ist, dass V im Vergleich damit nicht mehr vernachlässigt werden darf.

Indem ich V nicht als vernachlässigbare, wohl aber als konstante Grösse betrachtete und unter der Annahme, dass $pv = RT$ ist, ist es mir gelungen, die Gleichung (4) zu integrieren:

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = -\frac{U_0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{V}{R}\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) + \frac{R - C}{R}\ln\frac{T_1}{T_2}\,^{2)}. \tag{5}$$

---

[1]) Amagat, loc. cit.

[2]) Diese Gleichung kann leicht durch Differentiation geprüft werden. Die so erhaltene Gleichung lässt sich durch entsprechende Umstellung und mit Hilfe der Gasgesetze leicht in Gleichung (4) verwandeln. Gleichung (5) kann nach einer unabhängigen Methode aus den Gleichungen (6) und (7) meiner Abhandlung über das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge (Diese Zeitschr. 38, 205. 1901) erhalten werden.

Diese Gleichung ermöglicht es uns, aus den Zersetzungsdrucken bei zwei beliebigen Temperaturen den Wert von U_0 zu berechnen. Hierzu müssen wir die Werte von V und C kennen. Indessen sind die Glieder, in welchen diese Grössen vorkommen, von verhältnismässig untergeordneter Bedeutung, und von beiden könnte völlig abgesehen werden, ohne das Resultat wesentlich zu beeinträchtigen. Ihre annähernden Werte werden daher genügen.

Aus den Tabellen von Landolt und Börnstein finden wir für die Dichten von Silber und Silberoxyd 10·5, resp. 7·5. Berechnet man hieraus die Molekularvolumina, so erhält man ungefähr 20 ccm als den Wert von V.

Die spezifische Wärme von Silberoxyd ist nicht bestimmt worden, aber der Wert von C lässt sich aus dem Prinzip der Konstanz der Atomwärmen fester Stoffe ableiten. Die Wärmekapazität des Silbers ist zweifellos im Oxyd und im Metall ungefähr gleich. C ist daher gleich der Differenz zwischen der Wärmekapazität des Sauerstoffs in gasförmigem und in festem Zustande. Die spezifische Wärme von 32 g Sauerstoff ist bei konstantem Volumen gleich 5 (Kalorien pro Grad) in gasförmigem Zustand, und 8 in festem[1]) weshalb $C = 3$ ist.

Wir wollen U_0 in Kalorien bestimmen und benutzen daher für R den Wert 2·0, ausgenommen im vorletzten Glied der Gleichung (5), in welchem, wenn der Druck in Atmosphären und das Volumen in Kubikzentimetern ausgedrückt werden, für R der entsprechende Wert, also 83 gesetzt werden muss.

Wir verfügen über drei Wertepaare: (a) $T = 445 + 273$, $p = 207$; (b) $T = 302 + 273$, $p = 20{\cdot}5$; (c) $T = 325 + 273$, $p = 32$. Je zwei Paare können in Gleichung (5) eingesetzt werden. Aus (a) und (b) ergibt sich für das erste Glied $\ln\frac{p_1}{p_2}$ der Wert 2·31, für das dritte Glied 0·06 und für das vierte —0·11. Durch Kombination dieser Werte ergibt sich das zweite Glied zu 2·36, woraus sich U_0 zu 13600 kleinen Kalorien berechnet. Aus den Werten (a) und (b) ergibt sich für U_0 der gleiche Wert 13600. Aus (b) und (c) finden wir $U_0 = 13300$. Diese Zahl erscheint unsicherer wegen der Nähe der benutzten Temperaturen. Die bemerkenswert gute Übereinstimmung dieser Zahlen beweist, dass wir es zwischen den Temperaturen 302—445° mit der gleichen Reaktion zu tun haben. Als Resultat wollen wir $U_0 = 13600$ kleine Kalorien oder 136 Kal. (Ostwaldsche Kalorien) annehmen. Nach

[1]) Siehe z. B. Ostwalds Handbuch.

Gleichung (3) ergibt sich daher der Wert von U bei Zimmertemperatur als zwischen 127 und 128 Kal. liegend. Dies ist die Zunahme der innern Energie, welche den Zerfall von zwei Molen Silberoxyd begleitet. Die Bildungswärme des Silberoxyds bei Zimmertemperatur (ohne äussere Arbeit) beträgt die Hälfte davon, also 64 Kal.

Andere Bestimmungen der Bildungswärme von Silberoxyd.

Für die Bildungswärme von Silberoxyd finden sich in der Literatur nur zwei halbwegs verlässliche Zahlen. Thomsen[1]) liess Kupfer auf Silbernitrat einwirken und berechnete aus der Wärmetönung dieser Reaktion, der Bildungswärme von Kupfernitrat und der Neutralisationswärme von Silberoxyd die Bildungswärme des letztern zu 59 Kal. (a). Berthelot[2]) erhielt nach einer ähnlichen Methode 70 Kal. (b)[3]).

In seinen Versuchen über die Energetik der galvanischen Elemente gelangte Jahn[4]) zu folgender Gleichung:

$$Pb + 2\,AgNO_3aq = Pb(NO_3)_2aq + 2\,Ag + 509 \text{ Kal.}$$

Durch Kombination dieser Gleichung mit den folgenden:

$$PbO + 2\,HNO_3aq = Pb(NO_3)_2aq + H_2O + 178 \text{ Kal. (Thomsen)}$$
$$Pb + O = PbO + 503 \text{ Kal. (Thomsen)}$$
$$Ag_2O + 2\,HNO_3aq = H_2O + 2\,AgNO_3aq + 104 \text{ Kal.}$$ [5])

ergibt sich:

$$2\,Ag + O = Ag_2O + 68 \text{ Kal. (c).}$$

Eine ähnliche Rechnung kann folgendermassen ausgeführt werden. Ich habe die E. K. der folgenden Kette gemessen (siehe nächste Abhandlung):

Hg, $HgCl$, $^1/_{10}$-norm. KCl, $^1/_{10}$-norm KNO_3, $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$, Ag

und fand 0·393 Volt bei 30°. Der Temperaturkoeffizient beträgt − 0·00121 Volt pro Grad. Aus diesen Daten berechnet sich nach der

---

[1]) In Ermanglung von Thomsens Buch habe ich die ihm zugeschriebenen Werte aus Ostwalds Lehrbuch entnommen.

[2]) Ann. Chim. Phys. **15**, 186 (1878).

[3]) Alle diese Werte geben die „gesamte“ Wärme der Reaktion an. Ich habe diese Werte gewählt, welche die äussere Arbeit enthalten, weil sie gewöhnlich in der Literatur angegeben werden. Die Reduktion auf die einfache „innere“ Wärme der Reaktion soll später durchgeführt werden.

[4]) Wied. Ann. **28**, 493 (1886).

[5]) Thomsen gibt 54 Kal. an, aber Berthelot fand 52 Kal. durch Neutralisation von Silberoxyd mit HNO_3: Ann. Chim. Phys. (5) **4**, 188 (1875) und auch durch Fällung von Silberoxyd mit Alkalien: Ann. Chim. Phys. (5) **4**, 503 (1875). Durch neue Versuche hat er diesen Wert bestätigt: Compt. rend. **133**, 555 (1901).

Helmholtzschen Gleichung:

$$\tfrac{1}{2} Ag_2O + H^{\cdot} = Ag^{\cdot} + \tfrac{1}{2} H_2O + 52 \text{ Kal.} \quad \text{(Berthelot)}$$
$$HgCl + Cl = HgCl_2 + 219 \text{ Kal.}^{1)}$$
$$Hg + 2\,Cl = HgCl_2 + 533 \text{ Kal.}^{2)}$$
$$Cl + \tfrac{1}{2} H_2O = Cl' + H^{\cdot} + \tfrac{1}{2} O + 50 \text{ Kal.}^{3)}.$$

Hieraus folgt:

$$2\,Ag + O = Ag_2O + 72 \text{ Kal.} \quad \text{(d).}$$

Neuerdings hat Jouniaux[4]) die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Silber, Salzsäuregas, Silberchlorid und Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und auf diese Weise die thermochemische Gleichung: $Ag + HCl = AgCl + H + 71 \text{ Kal.}$ [5]) erhalten.

Durch Kombination dieser Gleichung mit den folgenden von Berthelot:

$$HCl + aq = H^{\cdot} + Cl' + 174 \text{ Kal.}$$
$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl + aq + 157 \text{ Kal.}$$
$$\tfrac{1}{2} Ag_2O + H^{\cdot} = Ag^{\cdot} + \tfrac{1}{2} H_2O + 52 \text{ Kal.}$$
$$H + \tfrac{1}{2} O = \tfrac{1}{2} H_2O + 345 \text{ Kal.}$$

erhalten wir:

$$2\,Ag + O = Ag_2O + 66 \text{ Kal.}$$

Wenn man an Stelle der Berthelotschen Gleichungen die Thomsenschen[6]) benutzt, erhält man 60 Kal. Der Mittelwert aus beiden ist 63 Kal. (e).

Wir haben demnach fünf voneinander unabhängige Werte der Bildungswärme des Silberoxyds gefunden, die zwischen 59 und 72 Kal. variieren. Diese Werte enthalten alle die äussere Arbeit. Um lediglich die Änderung der innern Energie zu finden, müssen von jedem Wert 3 Kal. abgezogen werden. Wir erhalten so:

---

[1]) Dieser Wert wurde von Thomsen aus der direkten Reaktion zwischen Chlor und Kalomel erhalten. Er ist wahrscheinlich richtig, da er in der kritischen Arbeit von Nernst über Quecksilbersalze nicht als fraglich hingestellt wird (Diese Zeitschr. **2**, 23 (1888) und Varet, Compt. rend. **120**, 620 und **921** (1893)).

[2]) Dieser Wert ist unabhängig von Nernst und von Varet erhalten worden (loc. cit.).

[3]) Thomsens Wert ist 50·5 Kal. (Pogg. Ann. **148**, 177. 1873): der Berthelotsche Wert dagegen 48 Kal. (Compt. rend. **109**, 546 und 590. 1889). Thomsens Wert ist wahrscheinlich genauer.

[4]) Compt. rend. **132**, 1270 (1903).

[5]) Ich habe zu dem von Jouniaux angegebenen Wert 3 Kal. addiert, um die „Gesamtwärme" der Reaktion zu erhalten.

[6]) Ausgenommen die dritte (siehe eine frühere Anmerkung).

a.	56
b.	67
c.	65
d.	69
e.	60

Wegen der Unsicherheit der benutzten Unterlagen kann keiner dieser Werte als verlässlich betrachtet werden, aber sie sind alle aus unabhängigen Daten abgeleitet worden. Der einzige Wert, der überall mit eingeht, ist die Lösungswärme von Silberoxyd in Säuren, der indessen genau bestimmt worden ist. Der Mittelwert dieser Werte kann daher mit ziemlichem Vertrauen angesehen werden. Er beträgt 63·4 Kal. und ist sehr nahe gleich dem Wert 64 Kal., der im vorigen Abschnitt erhalten worden ist. Diese befriedigende Übereinstimmung beweist, dass das zwischen 302 und 445° existierende Silberoxyd vom thermodynamischen Standpunkt mit dem bei gewöhnlichen Temperaturen bestehenden identisch ist.

Zersetzungsdruck von Silberoxyd bei 25°.

Wir sind jetzt imstande, aus Gleichung (5) den Gleichgewichtsdruck zwischen Silberoxyd, Sauerstoff und Silber bei 25° zu berechnen. Wir setzen 20·5 Atmosphären als den Druck bei 302°, 64 Kal. als die Bildungswärme des Silberoxyds bei 25° und für C den Wert 3, wie früher. Das dritte Glied der Gleichung, das die Grösse V enthält, kann hier vernachlässigt werden. Wir erhalten so $p_{25} = 5 . 10^{-4}$.

Über den Einfluss möglicher Fehler auf diesen Wert ist zu sagen, dass Fehler in p_{302} und in C viel weniger ins Gewicht fallen, als solche in U_{25}. Ein Fehler von 1 Kal. in dem letztern Wert würde einen Fehler von ungefähr einer Einheit in der ersten Zahl von p_{25} bedingen. Wir können daher diesen Wert als sicherlich innerhalb zweier Einheiten richtig betrachten.

In der folgenden Abhandlung werde ich zeigen, dass man aus diesem Wert des Zersetzungsdruckes von Silberoxyd bei 25° das elektrolytische Potential von Sauerstoff berechnen kann, und dass der so erhaltene Wert sehr beträchtlich von dem jetzt angenommenen abweicht.

Zusammenfassung.

Die Gleichgewichtsdrucke in dem System: Silberoxyd, Silber, Sauerstoff bei den Temperaturen von 302, 325 und 445° sind 20·5, resp. 32 und 207 Atmosphären.

Es ist bewiesen worden, dass Silbersuboxyd in allen Versuchen abwesend war, und dass es wahrscheinlich überhaupt nicht existenzfähig ist, wenigstens nicht bei den obigen Temperaturen.

Aus der Änderung des Gleichgewichtsdruckes mit der Temperatur ist die Bildungswärme des Silberoxyds zu 64 Kal. (Ostwaldsche Kalorien) gefunden worden.

Das Mittel aus fünf Bestimmungen dieser Grösse, auf kalorimetrische Messungen basiert, ist über 63 Kal.

Der Zersetzungsdruck des Silberoxyds bei 25° ist zu 5.10^{-4} Atmosphären berechnet worden.

Das Potential der Sauerstoffelektrode.

Von

Gilbert Newton Lewis[1]).

Es gibt keine wesentlichern physikalisch-chemischen Daten, als die Änderungen der freien Energie, welche jene wichtigen chemischen Prozesse begleiten, an welchen Sauerstoff teilnimmt. In vielen Fällen könnte diese Grösse direkt berechnet werden, wenn das Potential der Sauerstoffelektrode gegen eine bestimmte Konzentration von Hydroxylionen genau bekannt wäre. Der Zweck dieser Arbeit ist die Bestimmung des richtigen Wertes dieses Potentials.

Die Sauerstoffelektrode wurde zuerst von Grove in der nach ihm benannten Kette benutzt. Die E. K. der letztern, welche im wesentlichen aus derjenigen einer Sauerstoff- und einer Wasserstoffelektrode besteht, welche beide in eine wässerige Lösung tauchen, ist von mehrern Forschern[2]) gemessen worden. Der in der Literatur am häufigsten angegebene Wert ist 1·07—1·08 Volt. Dieser Wert ist auch von Smale[3]) gefunden worden, der zuerst zeigte, dass die E. K. einer solchen Kette von der Natur des Elektrolyten unabhängig ist.

Dieser Wert von 1·07—1·08 Volt wurde allgemein als der richtige Wert der Sauerstoff—Wasserstoffkette angesehen oder, mit andern Worten, als das richtige Mass der freien Energie der Bildung von Wasser aus seinen Elementen. Später zeigten die Arbeiten von Bose[4]), Wilsmore[5]) und Czepinski[6]), dass der obige Wert wahrscheinlich zu niedrig sei. Letzterer Autor fand, dass die E. K. einer Sauerstoff—Wasserstoffkette in normaler Schwefelsäure nach mehrtägigem Stehen auf 1·10 bis 1·12 Volt steigt.

Nimmt man an, dass zwischen den in der Kette vorhandenen Stoffen keine Reaktion möglich ist, welche eine grössere Änderung der

---

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

[2]) Siehe Literaturzusammenstellung bei Bose, Diese Zeitschr. **34**, 738 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).

[4]) Loc. cit.

[5]) Diese Zeitschr. **35**, 291 (1900).

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 1 (1902).

freien Energie hervorbringen kann, wie die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser, so muss man folgern, dass das richtige Potential der Sauerstoff—Wasserstoffkette mindestens gleich dem höchsten erhaltenen Wert, 1·12 Volt ist. Dies ist in der Tat der jetzt am häufigsten akzeptierte Wert.

Westhaver[1]) dagegen betrachtet obige Annahme augenscheinlich als unrichtig, wenn Platinelektroden angewendet werden, und zieht den Wert 1·06 vor, den er mit einer Iridiumelektrode erhielt.

Bose[2]) betrachtete 1·12 nur als den untern Grenzwert der E. K. und versuchte, die obere Grenze festzustellen. Er nahm an, dass die E. K. zwischen 1·12 und 1·15, wahrscheinlich aber näher dem niedrigern Werte, liegen müsse. Die von ihm benutzte Methode zur Ermittlung des obern Grenzwertes scheint indessen auf einem Irrtum zu beruhen. Sie bestand in der künstlichen Erhöhung der E. K. durch elektrische Erzeugung einer Sauerstoffbeladung auf der Sauerstoffelektrode und der Ermittlung des niedrigsten Wertes, auf welchen die E. K. im Verlauf einer langen Zeit fiel. Bose nahm an, dass dieser Wert höher als die richtige E. K. der Kette liegen müsse, aber dies trifft sicherlich nicht zu. Westhaver fand, dass nach einer ähnlichen Beladung der Iridiumelektrode mit Sauerstoff die E. K. innerhalb weniger Tage auf ihren normalen Wert 1·06 Volt fiel und sogar auf einen noch tiefern Wert, 0·9 Volt, wenn die Elektrode vollständig eingetaucht war. Nach Boses Ansicht hätte der letztere Wert als obere Grenze angesehen werden müssen, und dies ist sicherlich falsch.

Mehrere andere Fälle könnten noch angeführt werden, um dieses Prinzip als irrtümlich zu erweisen. Ich erwähne z. B. den folgenden Versuch. Eine Kobaltsulfatlösung wird mit Ammoniumsulfat und Ammoniak versetzt. Beim Schütteln mit Luft nimmt diese Flüssigkeit eine grosse Menge Sauerstoff auf, und wenn sie dann angesäuert wird, wirkt sie als starkes Oxydationsmittel und gibt eine starke Sauerstoffentwicklung. Eine Platinelektrode, welche in diese Lösung getaucht wird, bedeckt sich sofort mit Bläschen von Sauerstoff, aber ihr (Oxydations-) Potential ist mehrere Zehntelvolt niedriger, als dasjenige einer gewöhnlichen Sauerstoffelektrode in einer Flüssigkeit von gleicher Azidität.

Die einzige obere Grenze der E. K. der O_2-H_2-Kette, die wir aus den existierenden Daten gewinnen können, ist die niedrigste E. K., mit welcher es möglich ist, Wasser unter Hervorbringung deutlich erkenn-

---

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 65 (1905).

[2]) Z. f. Elektrochem. **7**, 673 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 406 (1902).

barer Bläschen von O_2 und H_2 zu elektrolysieren. Nach Coehn und Osaka[1]) ist dieser Wert 1·28 Volt.

Gibt man zu, dass die richtige E. K. zwischen 1·12 und 1·28 Volt liegt, so fragt es sich, welche Gründe zugunsten der niedrigern Zahl sprechen. Die Ansicht, dass die mit gewöhnlichen O_2- und H_2-Elektroden gemessene E. K. die richtige E. K. der O_2—H_2-Kette darstellt, gründet sich auf zwei Annahmen, die durch keine experimentellen Beweise gestützt werden, nämlich 1. darauf, dass, wenn ein schwacher Strom (und zwar von solcher Stärke, wie er zu Bestimmungen der E. K. benutzt wird) durch die Kette fliesst, die entsprechende Reaktion ausschliesslich in der Bildung von Wasser aus seinen Elementen besteht, und 2. dass diese Reaktion vollkommen reversibel verläuft.

Im Falle der Wasserstoffelektrode sind sicherlich beide Annahmen richtig. Wasserstoff verwandelt sich quantitativ und reversibel in Wasserstoffion. Aber es ist äusserst fraglich, ob an der andern Elektrode Sauerstoff gerade so glatt in Sauerstoff- oder Hydroxylion übergeht. Richarz und Lonnes[2]) untersuchten die Produkte, die entstanden, wenn Wasser in Gegenwart von Luft zwischen blanken Platinelektroden elektrolysiert wurde. Die Bedingungen für die Kathode, wenn ein Strom durch diese Kette fliesst, sind nahezu identisch mit den Bedingungen, die an einer Sauerstoffelektrode herrschen, wenn sie zur Kathode gemacht wird. In beiden Fällen würde Wasserstoff sich an der Elektrode abscheiden, wenn dies nicht durch die Gegenwart von Sauerstoff verhindert würde. In beiden Fällen geht Sauerstoff elektrolytisch in Lösung, anstatt dass Wasserstoff ausgeschieden wird. Der einzige Unterschied besteht darin, dass im ersten Fall die Elektrode aus platiniertem Platin besteht und von Sauerstoff umspült wird, während im andern Fall die Elektrode aus blankem Platin ist und mit der gelösten Luft in Berührung steht. Nun fanden Richarz und Lonnes in ihrem Versuch, dass, wenn der gelöste Sauerstoff an der Kathode verbraucht wurde, nicht Wasser, sondern Wasserstoffperoxyd in nahezu äquivalenter Menge entstand. So erhielten sie mit einer Stromdichte von $2 . 10^{-7}$ Ampère pro qcm, welche fünf Tage lang verwendet wurde, 88% der theoretischen Ausbeute an H_2O_2, und wahrscheinlich war sogar mehr als diese Menge entstanden und hatte sich vor der Analyse zersetzt.

Da die Bedingungen an der Kathode in diesem Versuch nicht

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 86 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **20**, 145 (1896).

identisch sind mit denjenigen an der Sauerstoffelektrode, so können wir nicht mit Sicherheit schliessen, dass die während des Stromdurchganges sich abspielenden Reaktionen in beiden Fällen die gleichen sind. Indessen sind die Bedingungen doch so ähnlich, dass wenigstens die Möglichkeit vorliegt, dass die Reaktion in der H_2-O_2-Kette in der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff nicht unter primärer Bildung von Wasser, sondern unter solcher von Wasserstoffperoxyd besteht. Wenn dies der Fall ist, so ist die beobachtete E. K. das Mass der freien Energie der H_2O_2-Bildung, und da diese kleiner ist (selbst wenn wir im Auge behalten, dass das Peroxyd durch die Gegenwart des Platinschwarzes auf niedrigen Konzentrationen gehalten wird), als die freie Energie der Wasserbildung, so würde die der letztern Reaktion entsprechende E. K. viel grösser sein, als die tatsächlich beobachtete.

Diese Annahme ist durchaus nicht unwahrscheinlich. Wir wissen, dass in andern Fällen, in welchen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur an chemischen Vorgängen teilnimmt, er zunächst fast ausnahmslos als Radikal (O_2) in Verbindung tritt, indem er Stoffe vom Typus der Peroxyde bildet.

Noch ein anderes, spezifisches Argument spricht zugunsten dieser Annahme. Es ist oft beobachtet worden[1]), dass auf Zusatz von H_2O_2 zu der Flüssigkeit an der O_2-Elektrode die E. K. der O_2-H_2-Kette statt zuzunehmen, wie man erwartete, abnahm. Zur Erklärung dieser Erscheinung sind mehrere scharfsinnige Versuche gemacht worden, indessen sind sie ganz unnötig, wenn wir annehmen, dass H_2O_2 durch die Reaktion in der Kette entsteht, denn bekanntlich nimmt die E. K. einer Kette ab, wenn die Konzentration von einem Produkt der elektrolytischen Reaktion erhöht wird.

Aber selbst, wenn man trotz all dieser Tatsachen nur die Bildung von Wasser als Reaktion der Kette betrachtet, so ist doch noch die Annahme, dass diese Reaktion reversibel verläuft, äusserst unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass fast alle Oxydationsprozesse bei gewöhnlicher Temperatur, selbst in Gegenwart von Platinschwarz langsam verlaufen.

Durch diese Erörterungen habe ich zeigen wollen, dass wir keinen Beweis dafür haben, dass die wahre E. K. der O_2-H_2-Kette nicht viel höher liegen kann, als die bisherigen direkten Messungen ergeben haben.

---

[1]) Siehe z. B. Glaser, Z. f. Elektrochem. **4**, 374 (1898), und Wilsmore, loc. cit.

Wenn dies wirklich zutrifft, so könnten drei Methoden zu dem richtigen Wert führen.

Wenn der Mangel an Reversibilität durch den langsamen Verlauf der Reaktion in der Kette bedingt ist, so könnte ein Katalysator dem Übel abhelfen.

Die zweite Methode beruht auf der Tatsache, dass, wenn an einer Elektrode zwei verschiedene elektrochemische Reaktionen stattfinden können, welchen zwei verschiedene Potentiale entsprechen, eine Reaktion zwischen den in Betracht kommenden Stoffen Platz greifen wird, welche die Potentiale ausgleicht. So besitzt eine in eine Ferro-Ferrilösung tauchende Pt-Elektrode ein bestimmtes Potential. Wenn wir an der Elektrode eine geringe Menge KJ einführen, so wird Jod in Freiheit gesetzt, bis das Potential Jod—Jodion gleich demjenigen zwischen Ferro—Ferriion ist. Wenn also z. B. an der Sauerstoffelektrode eine oxydierbare Substanz, etwa ein Chlorid zugefügt wird, so sollte man erwarten, dass Chlor frei gemacht wird, bis das Potential Chlor—Chlorion gleich dem richtigen Potential, Sauerstoff—Hydroxylion, bei der gegebenen Konzentration ist. Mit andern Worten, aus einem starken, aber langsamen Oxydationsmittel kann ein gleich starkes, aber rasch wirkendes Oxydationsmittel gewonnen werden[1]). Die Reaktion kann indessen so langsam verlaufen, dass sie nur bei Anwesenheit eines Katalysators brauchbar ist. Bisher angestellte Versuche mit Mangan, Kobalt- und Cersalzen sind noch unvollständig und sollen erst später erörtert werden.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass eine von Wilsmore[2]) beobachtete Erscheinung wahrscheinlich eine Illustration dieses Prinzips liefert. Er fand, dass die E. K. der $O_2—H_2$-Kette in normaler H_2SO_4 zunächst 1·08 Volt beträgt, aber in Verlauf einiger Tage auf 1·12 Volt steigt. Die Schwefelsäure in der Nähe der Sauerstoffelektrode zeigte bei der Analyse die Gegenwart eines Oxydationsmittels an. Sobald sie durch frische Säure ersetzt wurde, kehrte die ursprüngliche E. K. von 1·08 Volt wieder. Augenscheinlich erzeugte der Sauerstoff aus der Schwefelsäure oder aus einer Verunreinigung derselben einen Stoff, welcher ein reaktionsfähigeres, wenngleich selbstverständlich kein stärkeres Oxydationsmittel ist, als der Sauerstoff selbst.

Beide Methoden lassen sich wegen der überaus grossen Langsam-

---

[1]) Spencer und Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 379 (1905) haben dieses Prinzip zur Ermittlung der E. K. der $O_2—H_2$-Kette angewendet und haben 1·14 Volt erhalten. Ihre Methode scheint indessen nicht richtig zu sein.

[2]) Loc. cit.

keit der Sauerstoffreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer anwenden. Die dritte Methode, die ich auch hier angewendet habe, besteht darin, dass man bei einer höhern Temperatur die freie Energie einer Reaktion, an welcher Sauerstoff teilnimmt, bestimmt und so aus geeigneten Daten die freie Energie derselben Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und das Potential der Sauerstoffelektrode berechnet[1]). Drei Reaktionen schienen für diesen Zweck besonders brauchbar. 1. Die Zersetzung von Silberoxyd, 2. die Zersetzung von Merkurioxyd, 3. die Reaktion zwischen Sauerstoff und Salzsäuregas (Deaconprozess). Die erste Reaktion versprach die genauesten Resultate und wurde daher gewählt.

In der unmittelbar vorhergehenden Arbeit habe ich die Gleichgewichtsbedingungen in dem System $2\,Ag_2O = 4\,Ag + O_2$ besprochen und habe gezeigt, dass bei 25° Silber und Silberoxyd mit Sauerstoff im Gleichgewicht stehen, wenn letzterer einen Druck von 5.10^{-4} Atmosphären besitzt. Ich habe des weitern gezeigt, dass dieser Wert wahrscheinlich nicht mehr als eine, fast sicher aber nicht um mehr als zwei Einheiten der ersten Zahl fehlerhaft ist.

Aus den Grundgesetzen der Energetik folgt daher, dass bei 25° eine galvanische Kette, welche aus einer Silberelektrode, einer gesättigten Lösung von Silberoxyd und einer O_2-Elektrode besteht, die E. K. O besitzen muss, wenn der Druck des Sauerstoffs 5.10^{-4} Atmosphären besitzt.

Es ist leicht zu berechnen, welche E. K. die gleiche Kette bei der gleichen Temperatur besitzen wird, wenn der Sauerstoff unter Atmosphärendruck steht. Die Gleichung ist augenscheinlich:

$$E = \frac{0{\cdot}0590}{4} \log \frac{1}{5.10^{-4}}.$$

wo E die E. K., log den gewöhnlichen Logarithmus, und 0·0590 die Konstante bedeutet, welche in allen Gleichungen für die E. K. von Konzentrationsketten bei 25° auftritt.

Wir können daher schreiben:

$$Ag\,.\,Ag_2O_{(\text{gesättigt})}\,O_{2\,(1\ \text{Atmosphäre})}\,; \quad E = +\,0{\cdot}049 \text{ Volt}^{2)}. \qquad (1)$$

[1]) Ein sinnreicher Versuch dieser Art ist von **Preuner**, Diese Zeitschr. 42, 50 (1903) gemacht worden, der sich hierzu der Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bei hohen Temperaturen bediente. Er erhielt 1·15 Volt für die $O_2—H_2$-Kette. Leider sind aber seine experimentellen Daten zu ungenau, um eine sehr genaue Rechnung zu gestatten.

[2]) Alle folgenden Werte beziehen sich auf 25°, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben. Wir werden im allgemeinen E positiv nennen, wenn der positive

Wenn unser Wert für den Zersetzungsdruck des Silberoxyds nicht um mehr als zwei Einheiten fehlerhaft ist, so muss man den obigen Wert der E. K. als innerhalb 2 oder 3 Millivolt richtig betrachten.

Die Konzentrationen der Ionen in einer gesättigten Silberoxydlösung ist auf verschiedenen, unabhängigen Wegen bestimmt worden, von Whitney und Melcher[1]), von Noyes und Kohr[2]), von Abegg und Cox[3]) und von Böttger[4]). Von diesen ziemlich gut übereinstimmenden Werten scheint der Böttgersche der genaueste zu sein. Böttger fand durch Leitfähigkeitsmessungen den Wert $1{\cdot}39 \,.\, 10^{-4}$ für die Äquivalentkonzentration der gesättigten Ag_2O-Lösung bei 25°. Dieser Wert dürfte kaum um mehr als einige Prozente fehlerhaft sein. Wenn der Fehler 20 % beträgt, so würde dies einen Fehler von 1 Zentivolt im Endresultat für das Sauerstoffpotential bedingen.

Wir können jetzt an Stelle von Gleichung (1) schreiben:

$$\left.\begin{array}{l} Ag,\ Ag^{\cdot}(1{\cdot}4\,.\,10^{-4}\text{-norm.}),\ OH'(1{\cdot}4\,.\,10^{-4}\text{-norm.})\ O_2\,(1\ \text{Atmosph.});\\ E = +\,0{\cdot}049\ \text{Volt.}\end{array}\right\}\quad(2)$$

Unter Benutzung der bekannten Nernstschen Gleichung können wir setzen:

$$\left.\begin{array}{l} Ag,\ Ag^{\cdot}(1{\cdot}4\,.\,10^{-4}\text{-norm.}),\ Ag^{\cdot}(\text{norm.}),\ Ag:\\ E = +\,0{\cdot}590\,\log\dfrac{1}{1{\cdot}4\,.\,10^{-4}} = +\,0.227\ \text{V.}\end{array}\right\}\quad(3)$$

und:

$$\left.\begin{array}{l} O_2\,(1\ \text{Atmosph.}),\ OH'(1{\cdot}4\,.\,10^{-4}\text{-norm.}),\ OH'(\text{norm.})\ O_2\,(\text{Atmosph.});\\ E = -\,0{\cdot}227\ \text{Volt.}\end{array}\right\}\quad(4)$$

Durch Kombination von (2), (3) und (4):

$$Ag,\ Ag^{\cdot}(\text{norm.}),\ OH'(\text{norm.}),\ O_2\,(\text{Atmosph.});\quad E = -\,0{\cdot}405\ \text{Volt.}\quad(5)$$

Es ist klar, dass wir jetzt imstande sind, unmittelbar das Potential von Sauerstoff gegen eine normale Lösung von Hydroxylion zu bestimmen, wenn wir dasjenige von Silber gegen eine normale Lösung von Silberion kennen. Da keine besonders verlässlichen Messungen dieses letztern Potentialsprunges gemacht worden sind, so habe ich ihn von neuem gemessen.

Von Richards und Lewis[5]) ist gezeigt worden, dass befriedigende

---

Strom in der Kette von der ersten Elektrode zur zweiten fliesst. ε wird exklusive aller Potentiale zwischen den Elektrolyten der Kette angegeben werden, wenn nichts anderes bemerkt wird.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 69 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **42**, 336 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **46**, 1 (1903).

[4]) Diese Zeitschr. **46**, 521 (1903).

[5]) Diese Zeitschr. **28**, 1 (1899).

Resultate für die Potentiale fester Metalle am leichtesten erzielt werden können, wenn man die Metalle in einem fein verteilten Zustand verwendet. Die Anwendung dieser Methode im vorliegenden Falle bietet den wesentlichen Vorteil, dass wir als Silberelektrode dieselbe Art von Silber benutzen können, welche in dem Gleichgewicht auftritt, auf das sich unsere Rechnungen gründen. Die Elektroden wurden auf folgende Weise hergestellt. Ein Platindraht wurde in eine Glasröhre eingeschmolzen und das hervorragende Ende zu einer Spirale aufgewunden. Diese Spirale wurde in ein Rohr mit Silberoxyd gesteckt und das Ganze auf 445° erhitzt, bis das ganze Oxyd zersetzt war. Die Elektrode bestand dann aus einer Platinspirale, welche von einer lose zusammenhängenden Masse von fein verteiltem Silber umschlossen war. Sechs Elektroden dieser Art wurden aus zwei verschiedenen Präparaten von Ag_2O (vergl. vorige Abhandlung) hergestellt. Zu Vergleichszwecken wurden auch fünf Elektroden von der von Goodwin[1]) empfohlenen Art verfertigt, die aus galvanisch versilbertem Silberblech bestehen.

Die einzelnen Elektroden wurden in $^1/_{10}$-norm. Lösungen von $AgNO_3$ gestellt, und zwar in Gefässen, wie sie gewöhnlich für Einzelelektroden gebraucht werden. Daher konnten die Elektroden sowohl mit einer Normalelektrode als auch untereinander verglichen werden[2]). Es zeigte sich bald, dass, obgleich die Elektroden jeder Art auch untereinander nicht vollständig übereinstimmten, doch ein viel grösserer Unterschied zwischen den beiden Arten bestand. Das durchschnittliche Potential der Silberblechelektroden wich von demjenigen der neuen Elektroden um ca. $^1/_{100}$ Volt ab, und zwar nach der Richtung, dass die Blechelektroden negativer waren[3]). Da die Potentiale intervallenweise während mehr als eines Monats gemessen wurden, und sich diese Unterschiede erhielten, so kann kein Zweifel darüber obwalten, dass die Potentiale der beiden Arten von Silberelektroden wirklich verschieden sind.

Bezüglich der Konstanz und der Übereinstimmung untereinander waren die neuen Elektroden überlegen. Die sechs Elektroden zeigten häufig Unterschiede zwischen den Extremen von 4 oder 5 Millivolt,

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Die folgenden Messungen wurden alle in einem Thermostaten bei 30° gemacht. Eine tiefere Temperatur liess sich in den Tropen, wo diese Arbeit ausgeführt wurde, nicht gut konstant erhalten.

[3]) Es sei hier bemerkt, dass zwei Elektroden, die wie die andern galvanisch versilbert wurden, aber mit so starkem Strom, dass das Silber sich nicht in glatter Schicht, sondern schwammig abschied, ein Potential zeigten, welches demjenigen des feinverteilten Silbers nahezu gleich war.

aber die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert war nicht über 1 Millivolt. Überdies zeigten diese Elektroden keine solchen plötzlichen Potentialänderungen, denen die Blechelektroden unterworfen waren. Sie schwankten, aber langsam und stetig. Gewöhnlich lagen diese Schwankungen bei einer Elektrode innerhalb weniger Zehntelmillivolt während eines Tages. Eine derartige Elektrode wurde gleich nach der Herstellung und dann nach ungefähr sechs Monaten mit einer Normalelektrode verglichen. Der Unterschied betrug 2 Millivolt.

Als Normalelektroden gebrauchte ich zwei $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektroden, welche zu verschiedenen Zeiten und aus gänzlich verschiedenen Materialien zusammengestellt wurden. Sie unterschieden sich voneinander um weniger als 0·2 Millivolt.

Die gemessenen Ketten waren vom Typus:

$$Ag,\ ^1/_{10}\text{-norm. } AgNO_3,\ ^1/_{10}\text{-norm. } KNO_3,\ ^1/_{10}\text{-norm. } KCl,\ HgCl,\ Hg.$$

Die mittlere E. K., welche bei 30° mit den verschiedenen mit fein verteiltem Silber überzogenen Elektroden erhalten wurde, betrug — 0·393 Volt. Der Fehler kann hier 1 oder möglicherweise 2 Millivolt betragen. Dieser Wert enthält die Flüssigkeitspotentiale zwischen den Elektrolyten, welche sich auf nahezu 2 Millivolt belaufen. Diese Potentiale abgerechnet, beträgt die E. K. — 0·391 Volt.

Ich bestimmte auch den Temperaturkoeffizienten dieser E. K. zwischen 30 und 0° und fand ihn zu 0·00121 Volt pro Grad. Die E. K. nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei 25° haben wir daher:

$$Ag,\ ^1/_{10}\text{-norm. } AgNO_3,\ \text{D. E. } (^1/_{10}\text{-norm.-Elektrode})^{1)};\quad E = -0{\cdot}397. \qquad (6)$$

Als Unterschied zwischen den Potentialen der $^1/_{10}$-norm.-Elektrode und der Normalelektrode (N. E.) wollen wir annehmen[2]):

$$\text{D. E., N. E.};\qquad E = -0{\cdot}054 \text{ Volt}. \qquad (7)$$

Unter der Annahme, dass $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat zu 81 % dissociiert ist[3]), finden wir:

$$Ag,\ ^1/_1\text{-norm. } Ag^{\cdot},\ ^1/_{10}\text{ norm. } AgNO_3,\ Ag;\qquad E = -0{\cdot}064 \text{ Volt}. \qquad (8)$$

Durch Kombination von (6), (7) und (8):

$$Ag,\ ^1/_1\text{-norm. } Ag^{\cdot},\ \text{N. E.};\qquad E = -0{\cdot}515 \text{ Volt}. \qquad (9)$$

Das richtige elektrolytische Potential von Silber gegen Normal-

---

[1]) D. E. = Dezinormalelektrode.

[2]) Siehe Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen.

[3]) Dies ist der von Kohlrausch für 18° angegebene Wert. Rudolphi hat gezeigt, dass der Dissociationsgrad in diesem Falle von der Temperatur nahezu unabhängig ist (Diese Zeitschr. **17**, 385. 1895).

Silberion ist daher — 0·515 Volt, wenn wir dasjenige der Normalelektrode gleich Null setzen, oder — 1·079 Volt, wenn wir der letztern, der Konvention gemäss, ein Potential von — 0·560 Volt bei 18° oder von — 0·564 Volt bei 25° zuschreiben.

Kombiniert man nun (5) und (9) so ergibt sich:

O_2 (1 Atmosph.), $^1/_1$-norm. OH', N. E.; $E = -0{\cdot}110$ Volt. (10)

Dieser Wert, — 0·110 Volt, ist daher das richtige Potential zwischen Sauerstoff von Atmosphärendruck und einer Normallösung von Hydroxylion, wenn das Potential einer Normalektrode zu 0 angenommen wird. Wenn das letztere gleich — 0·564 Volt gesetzt wird, so erhalten wir — 0·674 Volt als das „absolute" elektrolytische Potential von Sauerstoff. Dieser Wert ist wahrscheinlich mit keinem einige Millivolt übersteigenden Fehler behaftet, und sicherlich ist der Fehler nicht grösser, als 1 Zentivolt, wenn wir nicht eine mögliche Fehlerquelle völlig übersehen haben.

Wir können dieses Potential auch in Ausdrücken des Wasserstoffpotentials schreiben. Wilsmore[1]) hat gezeigt, dass:

H_2 (1 Atm.), $^1/_1$-norm. $H^{\cdot}$, N. E.; $E = +\ 0{\cdot}283$ Volt. (11)

Daher folgt aus (10):

O_2 (1 Atm.), $^1/_1$-norm. OH', $^1/_1$-norm. $H^{\cdot}$, H_2 (1 Atm.); $E = -0{\cdot}393$ V. (12)

Aus diesem Wert lässt sich nun die richtige E. K. der gewöhnlichen Sauerstoff-Wasserstoffkette berechnen, wenn die Konzentration der Wasserstoff- und der Hydroxylionen in reinem Wasser bekannt ist. Wir wollen für diese Konzentration bei 25° den Wert $1{\cdot}05 . 10^{-7}$ annehmen, der aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch und Heydweiller[2]) berechnet ist. Bekanntlich ist diese Zahl auf verschiedenen unabhängigen Wegen bestätigt worden, so dass sie aller Wahrscheinlichkeit nach auf 10 % genau ist. Wäre sie um 20 % fehlerhaft, so würde dies einen Fehler von 1 Zentivolt im Schlussresultat verursachen.

Die Konzentration der Hydroxylionen in einer in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion normalen Lösung beträgt $(1{\cdot}05 . 10^{-7})^2$ oder $1{\cdot}1 . 10^{-14}$. Daher ist:

O_2 (1 Atm.), $^1/_1$-norm. OH', $^1/_1$-norm. $H^{\cdot}$, O_2 (1 Atm.); $E = +\ 0{\cdot}824$ V. (13)

Aus (12) und (13):

H_2 (1 Atm.), $^1/_1$-norm. $H^{\cdot}$, O_2 (1 Atm.); $E = +\ 1{\cdot}217$ Volt. (14)

Dieser unser Endwert der E. K. der O_2—H_2-Kette ist $^1/_{10}$ Volt höher

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 291 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 317 (1894).

als der höchste durch direkte Messung erhaltene. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass er mehr als 1 Zentivolt fehlerhaft ist. Seine Genauigkeit hängt im wesentlichen von der Genauigkeit von drei Daten ab, 1. dem Zersetzungsdruck von Silberoxyd bei 25°, 2. der Löslichkeit von Silberoxyd und 3. der elektrolytischen Dissociation des Wassers.

Es ist schliesslich von Wichtigkeit, den Temperaturkoeffizienten der E.K. der O_2-Elektrode zu bestimmen. Ich will kurz die wesentlichen Schritte bei dieser Berechnung andeuten.

Wir haben gefunden:

Ag, $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$, D.E.; $E = -0.397 + 0.00121\,(t - 25^0)$ Volt. (15)

Nun hat Richards[1]) den Temperaturkoeffizienten der $^1/_{10}$-norm. Elektrode genau gemessen und zu 0·00079 Volt pro Grad gefunden. Wenn wir das „absolute" Potential dieser Elektrode bei 25° zu -0.618 Volt annehmen (N. E. bei 25° $= -0.564$ Volt), dann hat es bei jeder andern Temperatur den Wert $-0.618 - 0.00079\,(t - 25)$.

Durch Kombination dieses Wertes mit Gleichung (15) erhalten wir für die Elektrode Ag, $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$, das Potential $-1.015 + 0.00042\,(t - 25)$.

Aus der Theorie der Konzentrationsketten folgt:

Ag, $^1/_1$-norm. $Ag^{\cdot}$, $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$, Ag; $E = -0.064 - 0.00021\,(t - 25)$.

Wonach das Potential Ag, $^1/_1$-norm. $Ag^{\cdot}$ gleich $-1.079 + 0.00021\,(t - 25)$ ist.

Nach Gleichung (5) ist:

Ag, $^1/_1$-norm, $Ag^{\cdot}$, $^1/_1$-norm. OH', O_2 (1 Atm.); $E = -0.405$ Volt.

Wir können mit Hilfe der Helmholtzschen Gleichung den Temperaturkoeffizienten dieser E. K. aus der E. K. selbst und aus der Reaktionswärme der Zelle (welche gleich der Bildungswärme plus der Lösungswärme des Ag_2O ist) berechnen. Diese Wärmemenge beträgt nach der vorhergehenden Arbeit -53 Ostwaldsche Kalorien pro Grammäquivalent. Benutzen wir diesen Wert, so finden wir:

$$E = -0.405 - 0.00053\,(t - 25^0).$$

Durch Kombination dieses Wertes mit demjenigen für das Einzelpotential Ag, $^1/_1$-norm. $Ag^{\cdot}$, welches oben angegeben worden ist, findet sich für das Potential O_2 (1 Atm.), $^1/_1$-norm. OH' der Wert:

$$-0.674 + 0.00079\,(t - 25^0).$$

Die in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium des Harvard College be-

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 39 (1897).

gonnen, ist aber zum grössten Teil im Regierungslaboratorium in Manila ausgeführt worden. Sie wird jetzt im „Research Laboratory of Physical Chemistry of the Massachusetts Institute of Technology" fortgesetzt, woselbst ich jetzt die Änderung der freien Energie untersuche, welche mit der Einwirkung von Sauerstoff auf Salzsäuregas verbunden ist. Auf diesem Wege hoffe ich, eine neue unabhängige Bestimmung des Sauerstoffpotentials ausführen zu können.

Zusammenfassung.

Eine Betrachtung der bekannten Tatsachen, die auf das Potential der Sauerstoffelektrode Bezug haben, zeigt, dass gute Gründe dafür vorliegen, die jetzt angenommenen Werte für die E. K. der Sauerstoff-Wasserstoffkette als viel zu niedrig anzusehen.

Eine neue Form von Silberelektroden ist beschrieben und ihr Potential gemessen worden.

Aus diesem Potential, dem Zersetzungsdruck von Silberoxyd und der Löslichkeit von Silberoxyd ist der richtige Potentialsprung einer Sauerstoffelektrode gegen Normalhydroxylion bei 25° zu —0·674 Volt berechnet worden (die Normalelektrode bei 18° = —0·560 Volt gesetzt).

Aus diesem Wert und aus der elektrolytischen Dissociation des Wassers berechnet sich die richtige E. K. der O_2—H_2-Kette bei 25° zu 1·217 Volt, ein Wert, der wahrscheinlich mit einem kleinern Fehler als 0·01 Volt behaftet ist.

Der Temperaturkoeffizient der Sauerstoffelektrode ist ebenfalls berechnet worden.

Anmerkung.

Die Zeitschrift für Elektrochemie enthielt letzthin eine Bemerkung von Professor Nernst[1]), dass er die E. K. der O_2—H_2-Kette aus der Dissociation des Wasserdampfes zu 1·23 Volt berechnet hat, ein Wert, der dem in dieser Abhandlung gefundenen sehr nahe kommt. Ein Vergleich der beiden Methoden wäre von Interesse, um festzustellen, welche derselben zur Erlangung genauerer Resultate führen kann.

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 835 (1905).

Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure.

Von

R. Luther und F. H. MacDougall.

(Mit 1 Figur im Text.)

Vor einiger Zeit erschien in dieser Zeitschrift eine Untersuchung von J. Sand[1]) über die Kinetik der Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure. Auf Grund einiger Titrationen formuliert Sand die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit bei 70° folgendermassen:

$$\frac{d(Cl_2)}{dt} = K.(ClO_3').(H^{\cdot})^2(Cl')^2.$$

Auf die Erscheinung, dass die Reaktion nach Sands Ansicht pentamolekular verläuft, werden weitgehende Schlussfolgerungen aufgebaut. Sand zerlegt die Reaktion:

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} + 5Cl' \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

in folgende Stufen:

	1.	$ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl' \rightarrow ClO' + 2HOCl$	(langsam)
und:	2.	$ClO' + 2H^{\cdot} + Cl' \rightarrow Cl_2 + H_2O$	momentan.
	2a.	$2HClO + 2H^{\cdot} + 2Cl' \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$	

In Reaktion 1. sieht Sand eine Umkehrung der von Foerster[2]) in schwach alkalischen Lösungen gemessenen Reaktion:

$$3.\quad ClO' + 2HOCl \rightarrow ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl'.$$

Aus der Geschwindigkeit dieser beiden inversen Reaktionen berechnet endlich Sand die Gleichgewichtskonstanten des Vorganges 1., resp. 3. und hieraus die des Vorganges:

$$ClO_3 + 6H^{\cdot} + 5Cl' \rightleftarrows 3Cl_2 + 3H_2O.$$

Es ist klar, dass die Versuche und Schlüsse Sands, falls sie richtig sind, von grosser Bedeutung nicht nur für die Chemie der Halogensauerstoffverbindungen, sondern auch für die Theorie komplizierter umkehrbarer Reaktionen sind.

---

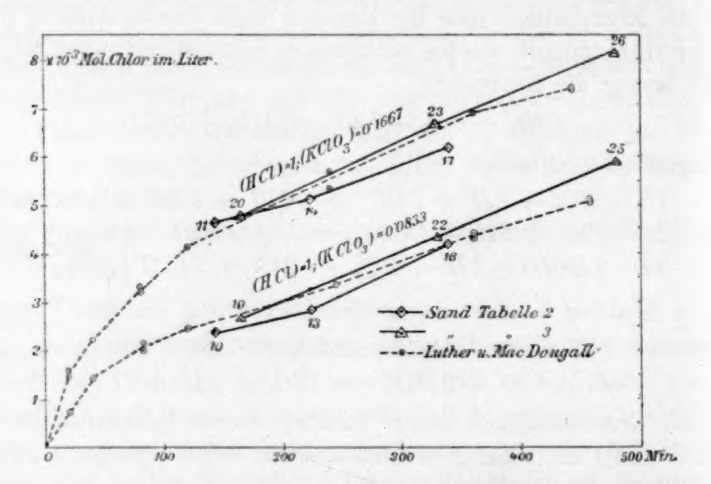
[1]) Diese Zeitschr. **50**, **465** (**1904**).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **63**, **141** (1901).

Durch eine Reihe von Arbeiten, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden[1]), waren indes Zweifel an der Richtigkeit der Sandschen Schlüsse entstanden. Insbesondere die Untersuchungen Brays machten es wahrscheinlich, dass Chlordioxyd und chlorige Säure bei der Wechselwirkung von Chlorsäure und Salzsäure eine wesentliche Rolle spielen. Anderseits liessen Erfahrungen auf dem Gebiete der Photochemie des Chlors[2]) vermuten, dass auch die von Foerster studierte Bildung von Chlorat und Chlorid aus Hypochlorit und Unterchlorigsäure über Zwischenstufen erfolgt.

Bei näherer Betrachtung der Sandschen Zahlen ergab sich denn auch alsbald, dass die Ordnung des Reaktionsverlaufs nicht richtig bestimmt war.

In der Figur sind die Versuche von Sand graphisch dargestellt. Die Ordinaten bedeuten die pro Liter Reaktionsgemenge entstandenen Millimole Cl_2; die Abszissen sind Zeiten in Minuten. Die Vierecke beziehen sich auf Tabelle 2 Sands; die Dreiecke auf Tabelle 3. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Nummern der Titration.



Ein Blick auf die Figur zeigt, dass von 120 Minuten ab die Kurven parallel verlaufen, d. h. trotzdem die Chloratkonzentrationen sich wie 2 : 1 verhalten, ist die Geschwindigkeit der Chlorentstehung die gleiche. Noch deutlicher tritt diese Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von

[1]) Luther und Brislee, Diese Zeitschr. 45, 216 (1903). — Bray, Zeitschr. f. anorg. Chemie 48, 242 (1906).

[2]) Vergl. die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Abhandlung von Luther und Goldberg.

der Chloratkonzentration zutage, wenn man die Reaktionsordnung in bezug auf Chlorat nach der bekannten van't Hoffschen Formel berechnet.

Tabelle 1.

Nr. der Titrationen	Ordnung
10—13 und 11—14	± 0
10—16 „ 11—17	-0.21
13—16 „ 14—17	-0.30
19—22 „ 20—23	$+0.23$
19—25 „ 20—26	$+0.11$
22—25 „ 23—26	-0.05
Mittel	-0.04

Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint also — abgesehen von den ersten Stadien — tatsächlich unabhängig von der Chloratkonzentration zu sein.

Da dies Resultat sehr merkwürdig ist, wiederholten wir die Versuche Sands unter möglichst genauem Einhalten der wesentlichen Versuchsbedingungen (Reinigung des $KClO_3$, Temperatur, Konzentration, zugeschmolzene Röhrchen). Besondere Aufmerksamkeit wurde dem ersten Stadium der Reaktion gewidmet. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Messungen, die auch in der Figur eingetragen und durch Kreise angedeutet sind[1]).

Tabelle 2.

Temperatur = 70°.

$(HCl) = 1$, $(KClO_3) = 0.0833$			$(HCl) = 1$, $(KClO_3) = 0.1667$		
t Minuten	$(Cl_2).10^3$		*t* Minuten	$(Cl_2).10^3$	
20	0.755 0.745	0.750	20	1.61 1.51	1.56
40	1.41 1.44	1.42	40	2.29 2.26	2.27
83	2.16 2.01	2.08	80	3.26 3.37	3.31
120		2.48	120		4.17
246	3.32 3.35	3.33	240	5.66 5.33	5.50
360	4.46 4.34	4.40	360	6.94 6.90	6.92
458	5.10 5.04	5.07	443	7.38 7.45	7.41

[1]) Sämtliche Konzentrationen in den Tabellen 2 und 3 sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, stimmen unsere Versuche mit denen Sands recht gut überein: die Reaktionsgeschwindigkeit ist reproduzierbar, und zufällige Störungen scheinen nicht vorzuliegen. Umso merkwürdiger ist das Resultat, dass, abgesehen von den ersten Stadien, die Reaktionsgeschwindigkeit von der Chloratkonzentration nahezu unabhängig ist, denn auch aus unsern Versuchen ergibt sich die Chloratordnung von 240 Minuten ab $= + 0{\cdot}1$.

Einen Fingerzeig für dieses anomale Verhalten ergab nun eine nähere Betrachtung der Figur. Es fiel uns auf, dass die Titrationen der zweiten Sandschen Versuchsserie eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit andeuten, als die Titrationen der ersten Serie. Die einzige Ausnahme bildet die Titration Nr. 20. Nun ergibt sich, dass der Dampfraum der Versuchsröhrchen in der Serie 2 rund 0·7 des Flüssigkeitsvolumens, in der Serie 3 dagegen rund 1·2 des Flüssigkeitsvolumens betrug. Die einzige Ausnahme bildet gerade Titration Nr. 20, wo der Dampfraum ebenfalls nur 0·8 des Flüssigkeitsvolumens ausmachte.

Wir stellten dementsprechend zwei Vergleichsversuche an, bei denen absichtlich der relative Dampfraum sehr verschieden war.

Tabelle 3.

$(HCl) = 1$. $(KClO_3) = 0{\cdot}167$. Temperatur $= 82^{\circ}$.

Nr. des Rohrs	$v_{\text{Flüssigkeit}}$	v_{Dampf}	Zeit	$(Cl_2) . 10^3$
1	10 ccm	1·7 ccm	120	8·0
2	10 „	24 „	120	12·3

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also tatsächlich stark abhängig von der Grösse des Dampfraumes, und zwar umso grösser, je grösser das relative Volumen des Dampfraumes ist.

Es lag nahe anzunehmen, dass dieser Befund dadurch zu erklären ist, dass Chlor eine verzögernde Wirkung ausübt. Es wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Wegen der Notwendigkeit, mit vollständig gefüllten Röhren zu arbeiten, wurden pyknometerähnliche Versuchsröhrchen benutzt, die vollständig gefüllt waren und mit ihren engen Röhren mit der Atmosphäre frei kommunizierten. Um eine Korrektur für die Verflüchtigung des Chlors anbringen zu können, wurden Parallelversuche mit einer Lösung von Chlor in gleich konzentrierter Salzsäure allein (ohne $KClO_3$) gemacht. Endlich wurden (um Titeränderungen während des Füllens zu eliminieren) je vier Röhrchen (durch langsames Hineinpressen der jeweiligen Mischung) gefüllt. Das erste und vierte Röhrchen wurden unmittelbar darauf titriert. Es durfte angenommen werden, dass der ursprüngliche Chlorgehalt des zweiten

und dritten Röhrchens zwischen dem des ersten und vierten lag. Folgende Tabellen geben die Resultate wieder[1]).

Nr.	t Minuten	$(Cl_2) . 10^3$	$(Cl_2)_{t=120}$	$(Cl_2)_{t=0}$	$\Delta(Cl_2) . 10^3$
Tabelle 4. $(HCl) = 1$. $(KClO_3) = 0$. Temperatur $= 75^\circ$.					
1	0	2·79			
2	120	2·67	$2{\cdot}70 . 10^{-3}$	$2{\cdot}76 . 10^{-3}$	$-0{\cdot}06$
3	120	2·72			
4	0	2·73			
Tabelle 5. $(HCl) = 1$. $(KClO_3) = 0{\cdot}167$. Temperatur $= 75^\circ$.					
1	0	3·04			
2	120	6·60	$6{\cdot}56 . 10^{-3}$	$3{\cdot}01 . 10^{-3}$	$+3{\cdot}55$
3	120	6·53			
4	0	2·98			
Tabelle 6. $(HCl) = 1$. $(KClO_3) = 0{\cdot}167$. Temperatur $= 75^\circ$.					
1	0	0·00			
2	120	4·95	$4{\cdot}94 . 10^{-3}$	$0{\cdot}00 . 10^{-3}$	$+4{\cdot}94$
3	120	4·93			
4	0	0·01			

Wie ersichtlich, ist die Reaktionsgeschwindigkeit in der ursprünglich chlorfreien Lösung wesentlich grösser als in der chlorhaltigen. Dieser Unterschied bleibt auch bestehen, wenn man die gefundenen Zahlen für den Chlorverlust korrigiert. Aus Tabelle 4 ergibt sich, dass für eine durchschnittliche Chlorkonzentration von 2·73 der Verlust 0·06 beträgt. Unter der Voraussetzung, dass der jeweilige Chlorverlust der Konzentration proportional ist, ergibt sich für Tabelle 5, wo die durchschnittliche Chlorkonzentration 4·78 beträgt, einen Verlust von 0·10; in Tabelle 6 mit einer durchschnittlichen Chlorkonzentration = 2·47 eine Korrektion von 0·05. In Tabelle 7 sind die Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 7.

	(Cl_2) durchschn. korrigiert	$\Delta(Cl_2)$ korrigiert	$\Delta(Cl_2) . \sqrt{(Cl_2)}$
Tabelle 5	$4{\cdot}83 . 10^{-3}$	$3{\cdot}65 . 10^{-3}$	$0{\cdot}25 . 10^{-5}$
Tabelle 6	2·50 „	4·99 „	0·25 „

[1]) Die zu titrierenden Anteile wurden hier und im folgenden gewogen. Die Chlorkonzentrationen bedeuten daher Mole pro kg Lösung.

Die Tatsache der Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Chlor ist also sichergestellt. Damit wird aber allen theoretischen Rechnungen Sands über den Mechanismus und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure vorläufig die experimentelle Unterlage entzogen, denn die verzögernde Wirkung des Chlors findet in der Sandschen Theorie keinen Platz.

Wir können nun noch fragen, nach welchem Gesetz die Verzögerung durch Chlor stattfindet. Aus Tabelle 7 (letzte Spalte) ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Chlorkonzentration ist, denn das Produkt $\Delta(Cl_2).\sqrt{Cl_2}$ ist in beiden Versuchen nahezu identisch.

Danach wäre die kinetische Gleichung der Anfangsgeschwindigkeit:

$$\frac{d(Cl_2)}{dt} = \frac{K}{\sqrt{(Cl_2)}}, \text{ oder integriert: } (Cl_2)_2^{1\cdot5} - (Cl_2)_1^{1\cdot5} = K(t_2 - t_1).$$

Um diese Gleichung zu prüfen, wurden die Versuchsreihen 8, 9, 10 und 11 ausgeführt. Durch geeignet geformte Gefässe war der Chlorverlust praktisch vollständig vermieden. Die Chlorkonzentrationen sind wieder in Molen pro Kilogramm Lösung, die Zeiten (t) in Minuten ausgedrückt. Die Temperatur betrug 75°. Die Konstanten sind aus je zwei aufeinanderfolgenden Titrationen berechnet. Die Titrationen der ersten Stunde wurden nicht berücksichtigt, da hier Störungen vorzuliegen scheinen.

Tabelle 8.

$(HCl) = 1.$ $(KClO_3) = 0{\cdot}0833.$

t	$(Cl_2).10^8$	$(Cl_2)^{1\cdot5}.10^5$	$K.10^5$
10	0·77	2·12	
20	1·16	3·95	—
40	1·76	7·36	—
60	2·18	10·22	—
80	2·53	12·74	0·13
140	3·50	20·7	0·13
174	4·02	25·5	0·14
240	4·93	34·6	0·15
300	5·62	42·1	0·13
360	6·12	47·9	0·10
420	6·90	57·3	0·16
			Mittel 0·13

Tabelle 9.

$(HCl) = 1.$ $(KClO_3) = 0{\cdot}1667.$

t	$(Cl_2).10^3$	$(Cl_2)^{1\cdot5}.10^5$	$K.10^5$
10	1·35	4·93	
20	2·10	9·58	—
30	2·45	12·11	—
40	3·05	17·6	—
80	3·96	25·0	—
120	4·88	34·1	0·23
180	6·05	48·6	0·24
240	7·44	63·4	0·25
270	8·03	74·4	0·37
301	8·79	82·4	0·26
360	9·28	89·4	0·12
420	10·49	107·5	0·30
			Mittel 0·25

Die Konstanz von K innerhalb einer Reihe erweist sich also als genügend, wenn man berücksichtigt, dass die Titrationen einer Reihe zum Teil an verschiedenen Tagen gemacht wurden.

Tabelle 10.

$(HCl) = 0{\cdot}5$. $(KCl) = 0{\cdot}5$.
$(KClO_3) = 0{\cdot}1667$.

t	$(Cl_2).10^3$	$(Cl_2)^{1\cdot5}.10^5$	$K.10^5$
21	1·16	4·02	—
40	1·51	5·82	—
60	1·80	7·69	—
80	2·06	9·33	0·082
120	2·52	12·65	0·082
180	3·04	16·7	0·068
240	3·49	20·6	0·065
301	3·92	24·5	0·064
360	4·38	28·9	0·075
390	4·50	30·2	0·043
			Mittel **0·069**

Tabelle 11.

$(HCl) = 0{\cdot}5$. $(KClO_3) = 0{\cdot}1667$.

t	$(Cl_2).10^3$	$(Cl_2)^{1\cdot5}.10^5$	$K.10^5$
10	1·04	0·114	—
20	1·31	0·152	—
40	2·18	0·323	—
60	2·84	0·471	—
120	4·63	1·01	0·0090
180	6·09	1·51	0·0083
240	7·36	2·00	0·0081
300	8·78	2·53	0·0086
360	9·84	3·06	0·0086
420	11·0	3·63	0 0095
			Mittel **0·0087**

Die Konstante K hängt von der Konzentration der reagierenden Stoffe ab, und zwar hat diese Funktion aus kinetischen Gründen die allgemeine Gestalt $K = \boldsymbol{K}(ClO_3')^x (H^{\cdot})^y (Cl')^z$. Wie die folgende Tabelle zeigt, haben die Exponenten sehr angenähert die Werte:

$$x = 1, \quad y = 2, \quad z = 3.$$

Tabelle 12.

$(H^{\cdot})$	(Cl')	(ClO_3')	$K.10^5$ gefunden	Exponent gefunden	Exponent berechnet	$K.10^5$ berechnet
1	1	0·0833	0·13	$x = 0{\cdot}96$	1	0·13
1	1	0·1667	0·25	$y = 1{\cdot}86$	2	0·26
0·5	1	0·1667	0·069	$z = 2{\cdot}99$	3	0·065
0·5	0·5	0·1667	0·0087			0·0081

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist eine genügende in Anbetracht der hohen Reaktionsordnung und der mannigfachen Vernachlässigungen, die sich allerdings zum Teil kompensieren (elektrolytische Dissociation, Volumenkorrektion, Neutralsalzwirkung).

Nach unsern vorläufigen Versuchen lautet also die kinetische Gleichung für die Chlorsäure-Salzsäurereaktion bei 75°:

$$\frac{d(Cl_2)}{dt} = 1{\cdot}6\,.\,10^{-5}\,\frac{(ClO_3')(H^{\cdot})^2(Cl')^3}{\sqrt{(Cl_2)}}.$$

Über die Ursache der Reaktionsverzögerung durch Chlor, sowie den Reaktionsmechanismus, wollen wir vorläufig nur Vermutungen aussprechen.

Um eine Rückwirkung der entstehenden Stoffe infolge der Nähe des Gleichgewichtes scheint es sich nach allem, was wir wissen, nicht

zu handeln. Vielmehr scheint hier der nicht allzu häufige Fall vorzuliegen, dass eine Komponente eines intermediären Gleichgewichts gleichzeitig als Endprodukt auftritt[1]). In unserm Falle liegt in Anbetracht der Versuche und Überlegungen Brays[2]) die Vermutung nahe, dass das Gleichgewicht:

$$ClO_3' + 2H^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O$$

eine Rolle spielt. Nach den Versuchen von Bray bei Zimmertemperatur muss dieses Gleichgewicht sich bei 70—80° genügend schnell einstellen. Die gemessene Reaktion wird also im wesentlichen die Wechselwirkung zwischen Chlordioxyd und Salzsäure sein. Die Kinetik dieser Reaktion ist von Bray[2]) bei niedrigen Temperaturen gemessen worden. Es ist zu hoffen, dass eine Ausdehnung dieser Versuche in das Gebiet höherer Temperaturen weitern Aufschluss über den Reaktionsmechanismus bringen wird.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure wird (bei 75°) durch Chlor stark verzögert, und zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit ceteris paribus umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Chlorkonzentration. Dies spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit für das intermediäre Eintreten des Gleichgewichts:

$$ClO_3' + 2H^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O.$$

Die kinetische Gleichung des Reaktionsverlaufs ist wahrscheinlich:

$$\frac{d(Cl_2)}{dt} = K \frac{(ClO_3')(H^{\cdot})^2(Cl')^3}{\sqrt{(Cl_2)}}.$$

Die Spekulationen Sands über den Mechanismus und das Gleichgewicht der Reaktion:

$$6H^{\cdot} + ClO_3' + 5Cl' \rightleftarrows 3Cl_2 + 3H_2O$$

stehen mit den experimentellen Tatsachen nicht im Einklang.

---

[1]) Vgl. Bray, Diese Zeitschr. **54**, 463 (1906). — E. Brunner, Diese Zeitschrift **52**, 89 (1905).

[2]) W. Bray, Diese Zeitschr. **54**, 569 (1906).

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Februar 1906.

Beziehungen zwischen ultravioletten Absorptionsspektren und physikalisch-chemischen Vorgängen.

Von

E. C. C. Baly und C. H. Desch[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

Die Tatsache, dass gewisse organische Verbindungen Absorptionsstreifen im ultravioletten Teile des Spektrums zeigen, wurde von Hartley und Huntington im Jahre 1879 entdeckt[2]). Die Zahl der seither untersuchten Verbindungen ist sehr gross, da diese Erscheinung durch die bald entdeckte Tatsache Interesse erweckt, dass die Art der Absorption in enger Beziehung zu dem chemischen Charakter der Verbindung steht. Dieser Zusammenhang wurde, einmal festgestellt, häufig und mit Erfolg verwendet, um in zweifelhaften Fällen über die Konstitution zu entscheiden.

Die Methode von Hartley und Huntington, von welcher noch jetzt Gebrauch gemacht wird, besteht darin, dass ein Funkenspektrum mittels eines Quarzspektrographen durch eine Schicht einer Lösung des untersuchten Stoffes photographiert wird.

Diese Forscher fanden, dass Methyl- und Äthylalkohol alle Strahlen bis 2000 A. E. herab durchlassen. Sie sind daher als Lösungsmittel für die zu untersuchenden organischen Stoffe geeignet. Als Lichtquelle wird das Funkenspektrum einer Legierung von Zinn, Blei, Kadmium und Wismut verwendet. Dieses enthält eine beträchtliche Anzahl von Linien, welche sehr gleichmässig über den blauen und ultravioletten Teil des Spektrums verteilt sind, und es ist daher leicht, das Vorhandensein der Absorption zu erkennen und ihre Grenzen durch Feststellung der fehlenden Linien oder Liniengruppen zu bestimmen.

Bei der Untersuchung von Konstitutionsfragen genügt es nicht, die Lage des Absorptionsstreifens unter den gerade gegebenen Umständen

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von H. v. Halban.

[2]) Phil. Trans. **170**, **257** (1879). — Proc. Roy. Soc. **31**, **1** (1880).

zu kennen, sondern es ist erforderlich, festzustellen, in welcher Weise sich die selektive Absorption mit der Konzentration der Lösung ändert. Zu diesem Zwecke wird das Funkenspektrum durch Schichten der betreffenden Lösung von verschiedener Dicke photographiert, wobei man mit der Schichtdicke bis zu vollständiger Durchlässigkeit herabgeht. Die Resultate werden dann graphisch durch eine Kurve dargestellt, deren Koordinaten die den Grenzen der Absorption entsprechenden Schwingungszahlen und die Konzentrationen sind. Dies sind die von Hartley als Kurven der molekularen Schwingung bezeichneten Linien, deren Form von Bedeutung für die chemische Konstitution ist.

Es hat sich herausgestellt, dass es in der Hauptsache zwei Typen ultravioletter Absorptionsspektra gibt: solche bei denen die Absorption allgemein ist, indem alle Strahlen, deren Schwingungszahl oberhalb einer bestimmten Grenze liegt, absorbiert werden, und solche, welche einen oder mehrere getrennte Absorptionsstreifen aufweisen. Die meisten aliphatischen Verbindungen gehören der ersten Gruppe an, während die aromatischen Verbindungen im allgemeinen selektive Absorption zeigen. Indessen erleidet die Regel in beiden Fällen Ausnahmen, von denen einige im folgenden betrachtet werden[1]).

Wir wurden zu der Frage nach der Bedeutung der ultravioletten Absorptionsspektra durch Untersuchungen geführt, welche wir kürzlich mit aliphatischen Verbindungen angestellt haben, die Tautomerie zeigen, und deren typische Vertreter Acetylaceton und Acetessigester sind[2]). Diese Verbindungen zeigen, obgleich sie nur offene Kohlenstoffketten enthalten, in Lösung ausgesprochene Absorptionsstreifen. Ihr Studium ist von besonderm Interesse, weil es ermöglicht, die Absorptionsstreifen ohne die mit der Gegenwart aromatischer Kerne verbundenen Komplikationen zu untersuchen.

Wir haben Hartleys Methode mit einigen Änderungen verwendet. Statt eines elektrischen Funkens zwischen Legierungselektroden gebrauchten wir einen Bogen zwischen Eisenelektroden als Lichtquelle. Hierdurch wird die Expositionszeit stark abgekürzt und infolge des Reichtums an Linien, den das Eisenspektrum aufweist, die genaue Bestimmung der Absorptionsgrenzen sehr erleichtert. Die untersuchten Lösungen befanden sich in einer verstellbaren Zelle. Diese bestand aus zwei,

[1]) Eine Zusammenfassung der von verschiedenen Forschern in bezug auf ultraviolette Absorptionsspektra erhaltenen Resultate findet sich Brit. Assoc. Rep. 1901, 225 und Kayser, Handbuch der Spektroskopie, III. Bd., Kapitel 3. Leipzig 1905 (zusammengestellt von Prof. Hartley).

[2]) Chem. Soc. Journ. **85**, 1029 (1904).

lose ineinander verschiebbaren Glasröhren, an deren einem Ende je eine senkrecht zur Achse eben geschliffene Verstärkung mit aufgekitteter Glasplatte sich befand. Ein über das offene Ende der äussern Röhre gezogener breiter Gummiring, durch welchen die innere Röhre leicht verschoben werden konnte, bildete einen wasserdichten Verschluss. Eine an das äussere Rohr angeschmolzene Röhre nahm den Überschuss der Lösung auf, wenn das innere Rohr hineingeschoben wurde, und eine eingeätzte Millimeterskala ermöglichte es, die Dicke der Schicht direkt abzulesen.

Eine solche verstellbare Zelle ist augenscheinlich bequemer als eine Anzahl von Zellen verschiedener Dicke.

Es wurde ein Zehntel eines Milligrammäquivalents der betreffenden Substanz in 50 ccm des Lösungsmittels — meist absoluter Alkohol, aber in einigen Fällen auch destilliertes Wasser — abgewogen. Die Lösung wird in die Absorptionszelle gebracht und das Eisenspektrum nacheinander durch Schichten von 35, 30, 25, 20, 17, 15, 12, 10, 8, 6, 5 und 4 mm Dicke photographiert, und dies wird, wenn nötig, mit einer auf das Zehnfache verdünnten Lösung wiederholt. Es hat sich herausgestellt, dass der ganze Absorptionsstreifen in der Regel verfolgt werden kann, wenn man auf diese Weise Lösungen der Konzentrationen $^1/_{500}$-norm. und $^1/_{5000}$-norm. untersucht. Auf diese Weise erlangt man eine vollständige Kenntnis der Absorption einer $^1/_{5000}$-norm. Lösung über das Schichtdickenintervall von 4—350 mm.

Wir haben eine neue Methode der graphischen Darstellung gewählt. Die den Grenzen der Absorption entsprechenden Schwingungszahlen sind, wie üblich, als Abszissen aufgetragen, aber als Ordinaten dienen nicht die Konzentrationen oder Schichtdicken, sondern die Logarithmen der letztern. Diese Methode hat den grossen Vorteil, dass eine bestimmte relative Konzentrationsänderung in jedem Teil des Diagramms durch dieselbe Änderung der Ordinate dargestellt wird, so dass z. B. ein Absorptionsstreifen, der bei einer Änderung der Konzentration auf die Hälfte bestehen bleibt, unabhängig von der absoluten Konzentration denselben Raum einnimmt. Diese Beständigkeit ist eine sehr charakteristische Eigenschaft eines Streifens und hat grosse theoretische Bedeutung.

Die ersten Verbindungen, die wir untersuchten, waren Acetylaceton, Acetessigester und ihre Metallverbindungen. Sowohl Acetylaceton selbst als seine Beryllium-, Aluminium- und Thoriumverbindungen gaben sehr ähnliche Spektra, welche sich nur durch die Breite und Beständigkeit des Absorptionsstreifens ein wenig voneinander unter-

schieden (Fig. 1 Kurve 1, 2, 3, 4)[1]. Anderseits gab Acetessigester nur eine schwache allgemeine Absorption ohne die geringste Andeutung eines Bandes, während sein Aluminiumderivat ein mit dem des Acetylacetons fast identisches Bandenspektrum gab. Dies schien mit der Anschauung übereinzustimmen, dass der Absorptionsstreifen dem Vorhandensein der Enolgruppe $CH : C(OH)$ entspricht, da die Resultate von Perkin[2]), Brühl[3]) und Drude[4]) es wahrscheinlich gemacht haben, dass dem freien Acetylaceton die Enolformel, dem freien Acetessigester die Ketoformel entspricht. Den Metallderivaten müsste dann die Enolformel zukommen, da das Metallatom sich an das Sauerstoffatom anlagert.

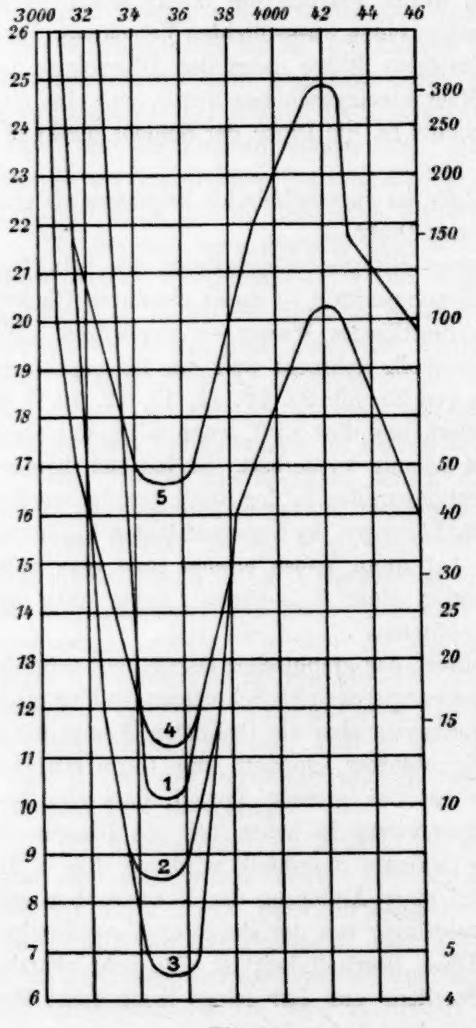


Fig. 1.

Weitere Betrachtungen haben aber gezeigt, dass diese Erklärung nicht als befriedigend angesehen werden kann. A priori ist kein Grund anzunehmen, dass eine Enolverbindung selektive Absorption zeigen müsse, da eine solche weder durch eine Doppelbindung, noch durch die Hydroxylgruppe verursacht wird. Es sollte also weder die Enol-

[1]) Als Ordinaten sind rechts die Schichtdicken, bezogen auf $^1/_{5000}$-norm. Lösung, links deren Logarithmen aufgetragen.

[2]) Chem. Soc. Journ. **61**, 800 (1892).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2378 (1894).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 940 (1897).

gruppe: $-CH:C(OH)-$, noch die Ketogruppe: $-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ das Entstehen eines Streifens verursachen. Um dies zu prüfen, haben wir die Sauerstoff- und Kohlenstoffäthylsubstitutionsprodukte des Acetessigesters untersucht, nämlich β-Äthoxykrotonsäureester $CH_3-\underset{\underset{O\ddot{A}th}{\|}}{C}:CH-CO_2\ddot{A}th$ und Äthylacetessigester $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH.\ddot{A}th-CO_2\ddot{A}th$ und gefunden, dass die Enolverbindung nur allgemeine Absorption ohne jede Spur eines Streifens zeigt, während das Ketoderivat praktisch vollkommen durchlässig ist. Da sowohl Hartley als auch andere gezeigt haben, dass der Ersatz eines Wasserstoffsatoms durch niedrigmolekulare Alkylreste den Typus des Absorptionsspektrums nicht ändert, lässt es sich nach diesen Resultaten nicht bezweifeln, dass weder die reinen Keto-, noch die reinen Enolformen Absorptionsstreifen zeigen. Auch entstehen solche nicht beim Mischen der beiden isomeren Äthylderivate. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$, welches der reinen Ketoform entspricht, Äthoxyfumarsäurediäthylester $\ddot{A}thCO_2.C(O\ddot{A}th)=CHCO_2\ddot{A}th$ (reine Enolverbindung), und Hydroxymethylenkampfer, $C_{10}H_{14}=CHOH$, zeigen nur allgemeine Absorption ohne Andeutung eines Streifens.

Es schien daher wahrscheinlich, dass die selektive Absorption nicht einer bestimmten Molekularstruktur zuzuschreiben sei, sondern dem Bestehen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen zwei in der Lösung vorhandenen Formen der Verbindung. Die Tatsachen, welche zu der Annahme dynamischer Gleichgewichte zwischen Isomeren in Lösungen sprechen, sind kürzlich von Lowry[1]) zusammengefasst worden, und es wird auch allgemein anerkannt, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der sogenannten „tautomeren" Stoffe am besten durch die Annahme solcher Gleichgewichte erklärt werden. Unsere Ergebnisse schienen die Ansicht zu bestätigen, dass die beobachteten Absorptionsstreifen mit intramolekularen Umwandlungen beider Formen ineinander ursächlich verknüpft sind. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir den Einfluss von Alkalien und Säuren auf die Absorptionsspektra untersucht.

Lapworth und Hann[2]) haben gefunden, dass der schliesslich erreichte Gleichgewichtszustand in den von ihnen untersuchten Fällen unabhängig von der Anwesenheit von Katalysatoren war, dass dagegen die Geschwindigkeit der Umwandlung, daher auch der Erreichung des Gleichgewichts im allgemeinen durch Basen erhöht, durch Säuren ver-

---

[1]) Brit. Assoc. Rep. 1904, 193. [2]) Chem. Soc. Journ. 81, 1508 (1902).

ringert wurde. Da der Endzustand nicht beeinflusst wird, muss die Reaktion in beiden Richtungen gleich stark beschleunigt oder verzögert werden. Wenn nun die Absorptionsstreifen auf einer molekularen Umwandlung beruhen, müsste eine Beschleunigung dieser Umwandlung eine Erhöhung der Beständigkeit des Streifens zur Folge haben, während eine Verzögerung die Beständigkeit des Streifens herabsetzen würde. Das Experiment bestätigt diese Schlüsse. In Fig. 2 zeigt Kurve 1 die Absorption des Acetessigesters, Kurve 7 wurde nach Zusatz von 0·5 Äqu. *NaOH*, Kurve 3 nach Hinzufügung von 1 Äqu. und Kurve 4 mit einem Überschuss von Alkali erhalten. Kurve 2 zeigt die Absorption des Aluminiumderivats. Diese Figur zeigt den Wert der Verwendung der Logarithmen der Schichtdicken als Ordinaten, denn die Beständigkeit des Streifens ist direkt proportional seiner Höhe parallel der Ordinatenachse, und man sieht, dass diese Beständigkeit mit der zugesetzten Alkalimenge wächst. In Gegenwart eines Alkaliüberschusses ist der Streifen beständiger als der der reinen Aluminiumverbindung, welche Tatsache eine kräftige Stütze für unsere Anschauung bildet. Auch der verzögernde Einfluss von *HCl* zeigt sich deutlich in den Kurven 5 und 6 der Fig. 2, welche nach Zusatz einer geringen Menge, bzw. eines Überschusses der Säure erhalten wurden. Diese Ergebnisse deuten an, dass Acetessigester nicht aus der reinen Ketoform besteht, sondern dass ein Gleich-

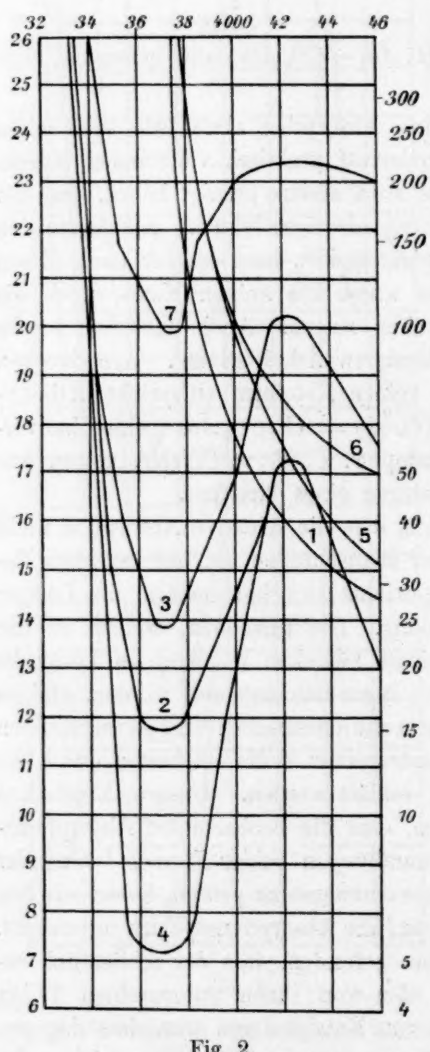


Fig. 2.

gewicht mit einer geringen Menge der Enolform sich einstellt. Diese Schlussfolgerung steht auch im Einklang mit den bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Esters.

Eine ähnliche, sogar noch ausgesprochenere verzögernde Wirkung wurde beim β-Amidokrotonsäureäthylester beobachtet, bei welchem dynamisches Gleichgewicht zwischen den Formen $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{\|}}{C}=CHCO_2Äth$ und $CH_3.\underset{\underset{NH}{\|}}{C}.CH_2CO_2Äth$ anzunehmen ist. Hier wird die Beständigkeit des Streifens stetig durch allmählichen Säurezusatz vermindert.

Wir haben kürzlich[1]) diese Betrachtungen durch die Untersuchung einiger anderer Verbindungen erweitert, nämlich des Acetylbernsteinsäureesters, $CO_2Äth.(CH_3CO)CH-CH_2CO_2Äth$, des Diacetylbernsteinsäureesters, $CO_2Äth.(CH_3CO)CH-CH(CH_3CO)CO_2Äth$, des Benzoylessigesters, $C_6H_5COCH_2CO_2Äth$, des Äthyloxalylessigesters, $CO_2ÄthCOCH_2CO_2Äth$, des Acetondicarbonsäureesters, $CO_2ÄthCH_2COCH_2CO_2Äth$, des Benzoylbernsteinsäureesters, $C_6H_5COCHCO_2ÄthCH_2CO_2Äth$, und des Benzoylacetons $C_6H_5COCH_2COCH_3$, sowie gewisser Metallderivate dieser Verbindungen. (Der Kürze halber ist jedesmal nur die Ketonformel angegeben.) Von diesen Stoffen zeigen nur drei, nämlich Benzoylaceton, Benzoylessigester und Benzoylbernsteinsäureester in freiem Zustand Absorptionsstreifen, aber durch Zusatz von $NaOH$ erhält man solche in allen Fällen.

Man ersieht aus Fig. 1, dass die Schwingungszahlen der Grenzen des Absorptionsstreifens nahezu dieselben sind beim Acetylaceton, wie bei seinen Metallverbindungen. Wir haben ähnliche Resultate bei unsern neuern Untersuchungen erhalten, und wir finden allgemein, dass der Streifen der Metallverbindungen im Vergleich mit dem der freien Verbindungen ein wenig gegen Rot verschoben ist. Der Grad der Verschiebung ist aber weder konstant, noch steht er in einfacher Beziehung zu dem Atomgewicht des Metalles, durch welches man den Wasserstoff der Verbindung ersetzt, sondern sie scheint eher der geringen Erhöhung der Gesamtmasse des Moleküls zu entsprechen.

Die Betrachtung dieser Resultate macht es augenscheinlich, dass der reversiblen Umwandlung tautomerer Formen ineinander eine bestimmte Schwingung oder ein bestimmter periodischer Vorgang entspricht, welcher mit den absorbierten Strahlen synchron ist. Diese Schwingung kann nicht die des labilen Atoms sein, denn abgesehen

[1]) Chem. Journ. Soc. **87**, 766 (1905).

davon, dass die Schwingungszahl nicht in direkter Beziehung zu der Masse des labilen Atoms steht, sind die in Betracht kommenden Schwingungszahlen weit grösser als diejenigen, welche man gewöhnlich den Bewegungen der Atome zuschreibt. Wir sind also gezwungen anzunehmen, dass die Absorption auf jener Art von Umwandlung beruht, welche man chemisch als Bindungswechsel bezeichnet. Im vorliegenden Fall der Ketoenoltautomerie wird dieser Wechsel durch die Gleichung:

$$-\underset{\substack{| \\ OH}}{C}=C- \rightleftarrows -CH_2-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}- \text{ ausgedrückt.}$$

Wir können dies einfacher durch die Annahme einer Umwandlungsphase $-\overset{*}{C}-\underset{\substack{|* \\ O}}{\overset{*}{C}}-$ ausdrücken, wobei die Sterne andeuten sollen, dass die so bezeichneten Atome tatsächlich sich im Zustand des Bindungswechsels befinden.

Bei dem Versuch, sich den in Betracht kommenden Vorgang physikalisch vorzustellen, müssen verschiedene Tatsachen berücksichtigt werden, welche aus den Arbeiten älterer Forscher hervorgehen. Eine Betrachtung der von Hartley und andern erhaltenen Resultate (zusammengestellt in Kaysers Handbuch, Bd. III, Kap. 3) zeigt, dass nur solche Verbindungen selektive Absorption im Ultraviolett zeigen, bei denen Tautomerie angenommen werden kann. Diese Tautomerie muss nicht auf der Gegenwart eines labilen Atoms beruhen, sondern sie kann auch, wie in den aromatischen Ringen auf periodischen, reversiblen Bindungswechsel zurückführbar sein. Die Absorptionsstreifen aller einfachen tautomeren Stoffe, d. h. derjenigen, welche nur offene Ketten enthalten, sind annähernd durch dieselben Schwingungszahlen begrenzt. Eine Erhöhung des Molekulargewichts hat eine Abnahme der Schwingungszahlen des Streifens, d. h. eine Verschiebung derselben gegen Rot zur Folge, aber diese Abnahme beträgt nur einen kleinen Bruchteil der Schwingungszahl, und die verhältnismässige Unveränderlichkeit der Lage des Streifens bei dieser grossen Klasse von Verbindungen deutet entschieden auf eine der ganzen Gruppe gemeinsame Ursache der selektiven Absorption hin. Ferner hat Hewitt[1]) gezeigt, dass zwischen Tautomerie oder dynamischer Isomerie und Fluoreszenz eine enge Beziehung besteht, so dass es scheint, als seien Verbindungen, welche derartigen labilen Veränderungen unterworfen sind, in gewissen Fällen fähig, bestimmte Strahlen zu absorbieren und sie mit veränderter Schwing-

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 1 (1897).

ungszahl zu emittieren. Die Versuche von Armstrong und Lowry[1]) deuten darauf hin, dass solche Umwandlungen sogar mit der Aussendung sichtbarer Strahlungen verbunden sein mögen, welches Phänomen man als Tribolumineszenz bezeichnet.

Eine Erklärung für die Gesamtheit dieser Erscheinungen liegt noch nicht vor. Um zu einer solchen zu gelangen, halten wir es für notwendig, die Erscheinungen nicht nur vom chemischen, sondern auch vom physikalischen Standpunkt zu betrachten. Die Tatsachen, welche sich auf die Natur der Emissionsspektra beziehen, die Anordnung der Spektrallinien in Serien, die Wirkung des Magnetfeldes auf die Strahlung (Zeemaneffekt) und die Erscheinungen der Radioaktivität werden durch die Hypothese zusammengefasst, welche die chemischen Atome als Systeme von Elektronen betrachtet. Nach dieser Hypothese stellt das Atom ein System ausserordentlich kleiner Teilchen vor, welche eine negative Ladung tragen und um ein gemeinsames Zentrum der Anziehung kreisen. Eine Form dieser Hypothese, welche vom Standpunkt der Spektroskopie besondere Vorteile zu bieten scheint, nimmt an, dass das System dem des Planeten Saturn vollkommen vergleichbar sei, und man sich nur die Gravitation durch Anziehungskräfte elektrischer Natur ersetzt zu denken brauche. Man denkt sich also die kleinen negativ geladenen Teilchen ringförmig angeordnet, um einen grössern positiv geladenen Zentralkörper rotieren[2]). Die Strahlungserscheinungen lassen sich gut durch die regelmässigen oder gestörten Bewegungen eines solchen Systems darstellen. Die von J. J. Thomson angenommene Anordnung ist ähnlicher Art. Vom Standpunkt dieser Hypothese betrachtet, besteht chemische Verbindung in der Übertragung eines oder mehrerer Elektronen von einem Atom auf ein anderes. Auf diese Weise entstehen eine oder mehrere Faradaysche Kraftröhren, von denen jede einer chemischen Bindungseinheit entspricht. Wird die Anordnung der Kraftröhren auf irgend welche Weise geändert, so entstehen in dem Elektronensystem Störungen in Form von Schwingungen. Der Bindungswechsel zwischen einzelnen Atomen, welcher mit der Tautomerie verknüpft ist, hat die Entstehung und Zerstörung von Kraftröhren zur Folge, indem Elektronen von einem Atom auf ein anderes übertragen werden. Nimmt man Hewitts Erklärung der Ursache der Fluoreszenz an, so kommt man zu dem Schluss, dass die Schwingungen, welche durch den Bindungswechsel tautomerer Formen entstehen, Schwingungszahlen von der Grössenordnung derjenigen der Lichtwellen besitzen. Entsprechend

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **72**, 258 (1903). [2]) Nagaoka, Nature **69**, 392 (1904).

dem Prinzip der Resonanz wird daher ein System, in welchem solche Schwingungen stattfinden, Lichtstrahlen der betreffenden Wellenlänge absorbieren. Da diese Schwingungen nicht synchron sein werden, wird der so entstehende Absorptionsstreifen messbare Breite besitzen.

Mit Hilfe dieser Hypothese lassen sich die Erscheinungen der Absorption in eine Kategorie mit denen der Strahlung bringen. Im Fall der durch Wärme oder elektrische Einwirkung erzeugten Strahlung bilden rasche Änderungen des Druckes oder des elektrischen Feldes, welchen die Moleküle oder Atome unterworfen werden, die Ursache der Strahlung. Bei der Absorption des Lichtes durch tautomere Verbindungen beruhen die Störungen auf Bindungswechseln innerhalb des Moleküls. Das Vorhandensein eines labilen Atoms ist hierfür nicht notwendig, da die periodischen Bindungswechsel in Atomringen vom aromatischen Typus Absorption gleicher Art hervorrufen[1]). Die verhältnismässig geringe Verschiebung des Absorptionsstreifens durch eine Änderung der Masse des Moleküls steht in Übereinstimmung mit unserer Anschauung. Eine Vergrösserung der in unmittelbarer Nähe der schwingenden Elektronen befindlichen Masse hat eine Verzögerung der Bewegung des erstern und damit eine Abnahme der Schwingungszahl zur Folge. Dies zeigt sich deutlich in den Emissionsspektren der Elemente. Elemente von ähnlichem chemischen Charakter zeigen Spektren ähnlicher Struktur, aber die Serien zeigen eine Verschiebung gegen Rot, d. h. eine Abnahme der Schwingungszahl mit wachsendem Atomgewicht. So werden z. B. die ersten Glieder der Hauptserien der Alkalimetalle durch die folgenden Gleichungen von Kayser und Runge dargestellt, worin n die Schwingungszahl und m die Zahl der Linie in den Serien (3, 4, 5, usw.) bedeutet:

Lithium $$n = 43\,584{\cdot}75 - \frac{133\,669}{m^2} - \frac{1100084}{m^4}$$

Natrium $$n = 41\,542{\cdot}51 - \frac{130\,233}{m^2} - \frac{800\,791}{m^4}$$

Kalium $$n = 35086{\cdot}55 - \frac{126\,983}{m^2} - \frac{625\,318}{m^4}$$

Rubidium $$n = 33\,762{\cdot}11 - \frac{125\,531}{m^2} - \frac{562\,255}{m^4}$$

Cäsium $$n = 31\,509{\cdot}31 - \frac{125\,395}{m^2} - \frac{486\,773}{m^4}$$

Das erste Glied der rechten Seite der Gleichung, welches die

[1]) Über eine experimentelle Untersuchung dieses Falles siehe Baly und Collie, Journ. Chem. Soc. **87**, 1332 (1905). — Baly und Ewbank, Journ. Chem. Soc. **87**, 1347. 1355.

Schwingungszahl für $m = \infty$ darstellt, wird als Konvergenzschwingungszahl bezeichnet und nimmt, wie ersichtlich, mit wachsendem Atomgewicht ab. Dies gilt allgemein von Emissionsspektren. Ähnliche Beziehungen hat man in bezug auf die Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums beobachtet; so hat hat Bunsen gezeigt[1]), dass die Absorptionsstreifen der Didymsalze mit wachsendem Molekulargewicht gegen Rot wandern. Eine analoge Erscheinung ist bei den organischen Farbstoffen bekannt, deren Farbe durch Einführung schwerer Gruppen sich dem Blau nähert, was einer Verschiebung des Absorptionsstreifens gegen das rote Ende des Spektrums entspricht.

Es soll nun die Bedeutung der eben besprochenen Tatsachen für die Theorie der Lösungen betrachtet werden. Wir haben gezeigt, dass sowohl das Natrium- als auch das Aluminiumderivat des Acetessigesters die Enol- und Ketoverbindung in dynamischem Gleichgewicht enthalten, dass also das Metallatom abwechselnd an das Kohlenstoff- und das Sauerstoffatom gebunden ist. Aber in chemischer Beziehung ist ein grosser Unterschied zwischen den beiden Verbindungen. Die Natriumverbindung ist ausgesprochen ionisiert und ist in ihren verdünnten Lösungen nahezu vollständig in Natriumhydroxyd und freien Acetessigester hydrolytisch gespalten. Die Aluminiumverbindung dagegen unterliegt der Dissociation und Hydrolyse nur in sehr geringem Grade[2]). Das Absorptionsspektrum steht also weder zur Dissociation, noch zur Hydrolyse in Beziehung. In dieser Hinsicht ist die Untersuchung von Hartley über die ultravioletten Absorptionsspektren der Metallnitrate von grosser Bedeutung[3]). Hartley zeigte, dass die verdünnten wässerigen Lösungen dieser Salze einen Absorptionsstreifen aufweisen, dessen Lage von dem Atomgewicht des Metalls abhängt. Dies ist selbst bei Lösungen der Fall, die auf Grund ihres Leitvermögens gewöhnlich als nahezu vollständig dissociiert angesehen werden. Wir haben hier also einen direkten Beweis einer physikalischen Beziehung zwischen den beiden Ionen. Aber selbst abgesehen von diesem Beweis drängt die Unmöglichkeit, sich eine deutliche physikalische Vorstellung von einer Lösung zu machen, in welcher die Ionen voneinander vollkommen unabhängig sind, zu demselben Schluss. Fitzgerald hat in seiner Faradaylekture[4]) die physikalischen Einwände, welchen die Annahme voneinander unabhängiger Ionen begegnet, klar hervorgehoben.

---

[1]) Pogg. Ann. **128,** 100 (1866).
[2]) Hantzsch und Desch, Lieb. Ann. **323,** 1 (1902).
[3]) Journ. Chem. Soc. **81,** 571 (1902); **83,** 221 (1903).
[4]) Journ. Chem. Soc. **69,** 885 (1896).

Eine Theorie der Lösungen muss also das Bestehen einer physikalischen Beziehung zwischen den Ionen selbst bei den verdünntesten Lösungen annehmen. Im einfachsten Fall eines binären, in Wasser gelösten Elektrolyten sind die beiden das Salz bildenden Atome, wie oben besprochen, durch eine Faradaysche Röhre verbunden. Bringt man das System mit einer grossen Anzahl von Wassermolekülen zusammen, so werden die Atome voneinander entfernt und dementsprechend die Kraftröhren verlängert, ohne jedoch zerrissen zu werden. Die zur Trennung der Atome oder Ionen, wie wir sie, dem Gebrauche folgend, nennen können, erforderliche Kraft wird durch die Anziehung des Lösungsmittels geliefert.

Die Lösungsmittel, welche diesen Effekt hervorbringen, die sogenannten „ionisierenden Lösungsmittel", sind solche, die ausgesprochene Restaffinitäten besitzen, wie Wasser, Alkohol, flüssiges SO_2 und NH_3. Die Anschauung, dass die chemische Affinität zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eine grosse Rolle beim Lösungsvorgang spielt, wird immer unabweislicher, wie immer man sich auch im übrigen den Mechanismus dieser Affinitätswirkung vorstellen mag.

Aber das Lösungsmittel übt seine Anziehungskraft nicht nur auf das Molekül als Ganzes aus, sondern auch auf seine einzelnen Bestandteile. Die Annahme einer solchen Anziehung der Ionen durch das Lösungsmittel liegt dem Gebrauch des Ausdrucks „hydratisierte Ionen" zugrunde[1]. Ein ionisierendes Lösungsmittel ist ein solches, dessen Affinitäten zu dem undissociierten Molekül einer-, und zu dessen Ionen anderseits sich so verhalten, dass die Trennung der Atome und Dehnung der Kraftröhren erfolgt. Wenn diese Dehnung einen bestimmten kritischen Wert erreicht hat, wird zwischen Molekülen, die einander in der Lösung nahe kommen, ein Austausch von Ionen möglich. Wir nehmen an, dass ein solcher Austausch nicht stattfinden kann, solange noch keine Kraftröhre die kritische Länge erreicht hat. Man kann diesen Austausch durch folgendes Diagramm veranschaulichen:

A	B	A)	(B	A——B
B	A	B)	(A	B——A

So betrachtet, sind die Ionen in einer „vollständig dissociierten" verdünnten Lösung eines Salzes nicht in voneinander unabhängiger Bewegung, sondern die Kraftröhren sind hier so weit gedehnt, dass

[1]) Wegen einer zusammenfassenden Darstellung dieser Frage siehe Walden, Diese Zeitschr. **39**, 539 (1902). — Baur, Von den Hydraten in wässeriger Lösung: Ahrens Sammlung 1903. — Lowry, Trans. Faraday Soc. **1**, 197 (1905).

jeder Ionenaustauch zwischen sämtlichen Molekülen stattfinden kann. Eine „teilweise dissociierte" Lösung ist dann eine solche, bei der nur ein grösserer oder kleinerer Bruchteil der Röhren die kritische Länge erreicht hat. Physikalische Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit und osmotischer Druck bieten die Möglichkeit, diesen Bruchteil zu bestimmen.

Es ist nun anzunehmen, dass in den Lösungen tautomerer Verbindungen die Kraftröhren oder Bindungen, welche das labile Atom mit dem Rest des Moleküls verknüpfen, so weit gedehnt sind, dass die Atome ihren Platz innerhalb des Moleküls wechseln können. Wir hätten hier eine Art intramolekularer Ionisation, wobei das labile Atom als potentielles Ion fungiert. Die Bildung und Vernichtung der Kraftröhren, welche diesen Bindungswechsel begleitet, verursacht die periodischen Störungen, auf die wir die Absorptionsstreifen zurückgeführt haben. Die Verlängerung der Kraftröhren kann zu gering sein, um freien Austausch zwischen verschiedenen Molekülen zu ermöglichen, so dass keine „Ionisation", angedeutet durch elektrische Leitfähigkeit und dergleichen, stattfindet, wie z. B. beim Acetessigester, bei seiner Aluminiumverbindung und in vielen ähnlichen Fällen. Es ist bekannt, dass die Tautomerie aliphatischer Verbindungen nach Ersatz des labilen Wasserstoff- oder Metallatoms durch einen Alkylrest verschwindet. Dies steht in bester Übereinstimmung damit, dass Alkylionen nicht bekannt sind. Die Anziehungskraft, die Wasser auf Alkohol ausübt, reicht anscheinend nicht aus, die Kraftröhren, welche Alkylgruppen an den Rest des Moleküls knüpfen, so stark zu verlängern, dass irgend welcher Austausch stattfinden könnte. Aber selbst in solchen Lösungen muss man sich die Moleküle in einer Art Spannungszustand vorstellen, und es ist wahrscheinlich, dass eine kleine Vergrösserung des Zuges hinreichen würde, die Röhren über die kritische Länge hinaus zu dehnen. Man kann sich vorstellen, dass eine solche Wirkung durch die Einführung eines andern Stoffes in die Lösung hervorgebracht wird, infolge der damit verbundenen Änderung der physikalischen und chemischen Bedingungen des Systems. Dies ist eine mögliche Erklärung der besonders in der organischen Chemie zahlreichen Reaktionen zwischen gelösten Stoffen, welche den Eindruck von Ionenreaktionen machen, während die äusserlichen Kennzeichen der Ionisation, wie z. B. elektrische Leitfähigkeit, fehlen[1]).

Es müssen mehrere Grade solcher Ionenabspaltung unterschieden werden.

---

[1]) Siehe besonders Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 6, 1 (1902).

Zunächst gibt es Lösungen, wie die des Quecksilbercyanids in Wasser, bei welchen die Dehnung der Faradayschen Röhren nicht genügt, um irgendwelchen Austausch zu ermöglichen, man bezeichnet das Salz daher als nichtionisiert.

Die zweite Gruppe bilden die tautomeren Stoffe, deren labiles Atom die Möglichkeit intramolekularen Austausches andeutet. In den gewöhnlichen Salzlösungen findet schliesslich der Ionenaustausch mehr oder weniger unbehindert statt. Die komplexen Salze kann man als eine Unterabteilung dieser Gruppe betrachten. Ein komplexes Salz, wie z. B. $KAg(CN)_2$, dissociiert in die Ionen $K^{\cdot}$ und $Ag(CN)_2'$, d. h. der Austausch dieser Ionen findet unbehindert statt. Überdies zeigt das Lösungsmittel, besonders in verdünnten Lösungen, die Tendenz, die Komponenten des komplexen Ions zu trennen, so dass sich auch $Ag^{\cdot}$- und CN'-Ionen in der Lösung nachweisen lassen. In dieser Weise betrachtet, erscheinen die Unterschiede zwischen dissociierten und nichtdissociierten Verbindungen nur quantitativer, nicht qualitativer Natur. Wir bemerken keine Unstetigkeit in der Wirksamkeit des Lösungsmittels, welches stets die Ionen zu trennen, die Kraftröhren zwischen ihnen zu dehnen strebt. Ob dies zur Bildung einer typisch elektrolytisch leitenden Lösung führt, hängt davon ab, ob nur einige oder alle Kraftröhren bis über den kritischen Wert ausgedehnt sind.

Eine Folgerung dieser Anschauungen kann in dem Falle der aliphatischen tautomeren Verbindungen experimentell geprüft werden. Es wurde bereits erwähnt, dass die Beständigkeit der Absorptionsstreifen dieser Verbindungen ein Mass bildet für die Zahl der Moleküle, welche in der Zeiteinheit umgewandelt werden, d. h. ein Mass für die Zahl der Fälle, in welchen das labile Atom durch eine Entfernung von dem Rest des Moleküls getrennt ist, die den kritischen Wert überschreitet. Demnach müsste es für jede tautomere Verbindung einen maximalen Wert dieser Beständigkeit geben, welcher erreicht wird, wenn alle Kraftröhren so weit verlängert sind, dass freier Austausch stattfinden kann. Nun wurde gezeigt, dass Zusatz von $NaOH$ die Beständigkeit der Streifen erhöht, also die Dehnung der Röhren und damit den freien Austausch begünstigt. Es ist also zu erwarten, dass weitere Zusätze des beschleunigenden Stoffes die Beständigkeit des Streifens erhöhen werden, bis ein Maximum erreicht ist. Wir haben diesen Schluss am Benzoylbernsteinsäureäthylester geprüft, indem wir das Absorptionsspektrum von Lösungen dieser Verbindung beobachteten und den Versuch nach Zusatz von 1, 10, 20 und 100 Äquivalenten $NaOH$ wiederholten. Folgende Beständigkeitsgrenzen wurden ermittelt:

Reiner Ester	mit 1 Äquiv.	mit 10 Äquiv.	mit 20 Äquiv.	mit 100 Äquiv.
		Ester *NaOH*		
		Beginn des Absorptionsstreifens:		
120 mm	63 mm	40 mm	31·7 mm	21·9 mm
		Ende des Absorptionsstreifens:		
83·2	34·7	20	15·2	10·4
		Konzentrationsänderung, welche den Absorptionsstreifen ungeändert lässt:		
30·7%	44·9%	50%	52%	52·5%

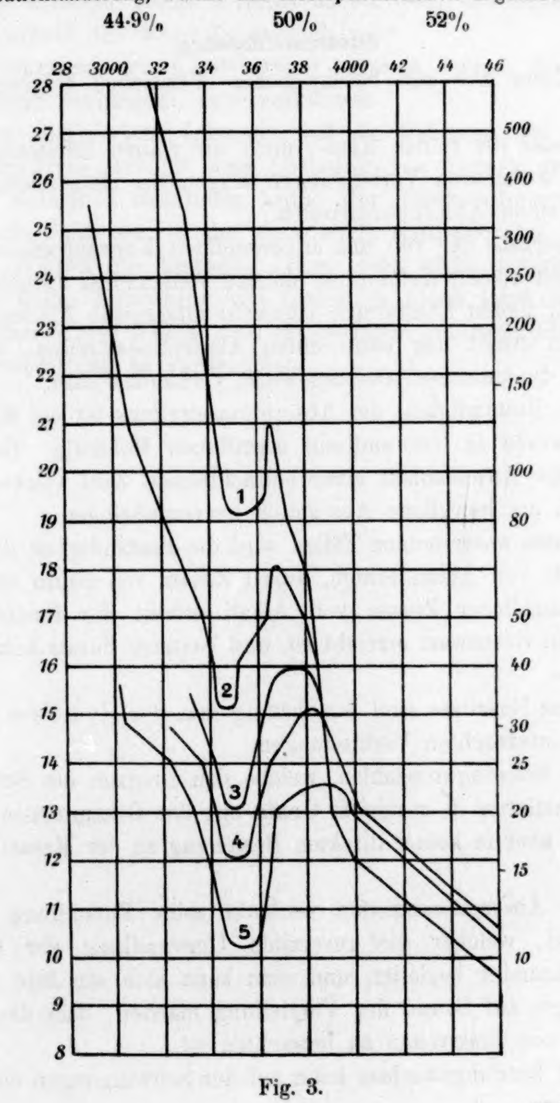


Fig. 3.

Die angegebenen Schichtdicken beziehen sich auf eine 0·0001-n. Lösung des Esters. Die vollständigen Absorptionskurven sind in Fig. 3 dargestellt, Kurve 1 entspricht dem reinen Ester, die Kurven 2, 3, 4, 5 wurden nach Zusatz von 1, 10, 20, 100 Äquivalenten *NaOH* erhalten. Man sieht, dass das Maximum nach dem Zusatz von 20 Äquivalenten praktisch erreicht ist, da eine Steigerung des Zusatzes bis auf 100 Äquivalente die Beständigkeit nur noch um 0·5 % erhöht.

Zusammenfassung.

Man kann aus den beschriebenen Versuchen folgende Schlüsse ziehen:

1. Weder die reinen Keto-, noch die reinen Enolformen der aliphatischen tautomeren Verbindungen zeigen im ultravioletten Teil des Spektrums einen Absorptionsstreifen.

2. Innerhalb der von uns angewendeten Konzentrationen sind die Lösungen der reinen Ketoformen nahezu vollkommen durchlässig, während die der reinen Enolformen schwache allgemeine Absorption zeigen.

3. Man erhält nur dann einen Absorptionsstreifen, wenn beide Formen in dynamischem Gleichgewicht vorhanden sind.

4. Die Beständigkeit des Absorptionsstreifens ist ein Mass für die Zahl der gerade in Umwandlung begriffenen Moleküle. Es ist wahrscheinlich die Anwesenheit einer beträchtlichen Zahl solcher Moleküle erforderlich, um merkliche Absorption hervorzubringen.

5. In den untersuchten Fällen wird die Beständigkeit des Streifens durch Zusatz von Alkali erhöht, durch Zusatz von Säure vermindert.

6. Allmählicher Zusatz von Alkali erhöht die Beständigkeit so lange, bis ein Grenzwert erreicht ist, und weiterer Zusatz keine Wirkung mehr ausübt.

7. Diese Resultate sind unabhängig von der Hydrolyse oder Ionisation der untersuchten Verbindungen.

8. Die Schwingungszahlen, welche den Grenzen des Streifens entsprechen, variieren in geringem Grade mit der Gesamtmasse des Moleküls, stehen aber in keiner direkten Beziehung zu der Masse des labilen Atoms.

9. Der Absorptionsstreifen verdankt seine Entstehung dem Bindungswechsel, welcher die reversible Umwandlung der tautomeren Formen ineinander begleitet, und man kann sich ein Bild dieses Zusammenhanges auf Grund der Vorstellung machen, dass das Atom als ein System von Elektronen zu betrachten ist.

10. Der Bindungswechsel kann auf den Schwingungen eines labilen

Atoms oder aber auch auf den innern Umlagerungen eines aromatischen Ringes beruhen. Man erhält in beiden Fällen Absorptionsstreifen desselben Typus.

11. Die Wirkung des Lösungsmittels kann dahin gedeutet werden, dass dasselbe die Anziehungskräfte zwischen den Atomen schwächt, bzw. die zwischen ihnen befindlichen Kraftröhren dehnt, bis die letztern eine gewisse kritische Länge erreicht haben, und Stellungswechsel von Atomen innerhalb des Moleküls möglich wird.

Die Wirkungen von Katalysatoren beruhen darauf, dass dieselben die Kraftröhren verlängern, bzw. verkürzen.

12. Bei „ionisierten" Lösungen hat die Dehnung der Kraftröhren einen solchen Grad erreicht, dass Austausch von Atomen zwischen verschiedenen Molekülen stattfinden kann. Der „Dissociationsgrad" ist ein Mass für die Zahl der in der Zeiteinheit stattfindenden Austausche. Haben die Röhren die kritische Länge noch nicht erreicht, so zeigt die Lösung keine Andeutung von Ionisation, doch kann so wenig an dem kritischen Werte fehlen, dass ein geringer innerer Einfluss genügt, seine Überschreitung zu verursachen.

Zur Kinetik der Folgereaktionen.

Von

Felix Kaufler.

Durch die Arbeiten von Reicher[1]), Knoblauch[2]), Hjelt[3]) und andern ist bewiesen worden, dass in jenen Fällen, wo eine Substanz reagiert, die zwei reaktionsfähige Gruppen enthält, der Reaktionsverlauf in zwei aufeinanderfolgende Stufen zu zerlegen ist, von denen jede als Einzelreaktion mit bestimmter Geschwindigkeitskonstante zu betrachten ist.

Für den allgemeinen Fall dieser Folgereaktion sind von Ostwald[4]) und Wegscheider[5]) die Differentialgleichungen aufgestellt worden, die jedoch in ihrer allgemeinen Form bisher nicht integriert werden konnten, so dass beispielsweise Knoblauch[2]) bei seiner Untersuchung über die Verseifung von Dicarbonsäureestern nur durch die Vernachlässigung gewisser Ausdrücke und durch Planimetrieren der von ihm gefundenen Kurven die Richtigkeit der Gleichungen beweisen konnte.

Anlässlich einer Untersuchung über die Nitrile der Naphtalindicarbonsäuren erwies es sich als notwendig, die Verseifungsgeschwindigkeiten zu den Säuren zu bestimmen, und es lag somit ein ähnliches Problem vor, wie das von Knoblauch bearbeitete.

Es schien mir daher von Interesse, zu untersuchen, ob nicht die Reaktionsbedingungen derart gewählt werden könnten, dass die Differentialgleichungen eine integrierbare Form annehmen, so dass der Reaktionsverlauf als eine Funktion der zwei Geschwindigkeitskonstanten und der Zeit darstellbar sei, und mithin aus zwei Beobachtungen die Geschwindigkeiten beider Reaktionsstufen zu berechnen wären.

Insbesondere war damit beabsichtigt, das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Isomeren zu messen, um dadurch Material für die Kenntnis der gegenseitigen Beeinflussung von Substituenten zu erhalten.

---

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **4**, 350.

2) Diese Zeitschr. **26**, 96 (1898).

3) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1886 (1896).

4) Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 279.

5) Diese Zeitschr. **35**, 513 (1900).

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die Zwischenstufe zwischen Nitril und Carbonsäure, das Säureamid, bei den Versuchen nicht isoliert werden konnte; diese Stufe wird also so schnell durchlaufen, dass wir berechtigt sind, die Reaktionen:

$$XCN + H_2O = XCONH_2$$
$$XCONH_2 + KOH = XCOOK + NH_3$$

in die eine Gleichung:

$$XCN + H_2O + KOH = XCOOK + NH_3$$

zusammenzufassen, und die Verseifung des Naphtalindinitrils demnach durch die zwei Gleichungen auszudrücken:

$$C_{10}H_6{}^{CN}_{CN} + KOH + H_2O = C_{10}H_6{}^{COOK}_{CN} + NH_3$$

$$C_{10}H_6{}^{COOK}_{CN} + KOH + H_2O = C_{10}H_6{}^{COOK}_{COOK} + NH_3.$$

Wie im folgenden gezeigt wird, ist das Problem, derartige aufeinanderfolgende Reaktionen zu berechnen, in jenen Fällen exakt lösbar, in welchen die Teilreaktionen der stufenweise verlaufenden Reaktion sich wie monomolekulare verhalten, d. h. wenn jene Substanzen, welche die Umwandlung bewirken, in einem solchen Überschusse vorhanden sind, dass ihre Konzentration während des ganzen Reaktionsverlaufes als konstant betrachtet werden kann; dann ist eben die Geschwindigkeit der Umwandlung jeweilen proportional der Konzentration des sich umwandelnden Körpers.

Im vorliegenden Fall ist diese Bedingung erfüllt, wenn ein so grosser Überschuss von Kali angewendet wird, dass jene Menge, die bei der Reaktion in carbonsaures Salz übergeht, dagegen klein ist. Die Wassermenge, die bei der Reaktion verbraucht wird, ist ebenfalls gering gegenüber dem Wassergehalte der verwendeten Reagenzien, da weder das Kali, noch der Amylalkohol besonders getrocknet wurden; überdies entsteht ja bekanntlich bei der Auflösung von Alkalien in Alkoholen nach der Gleichung: $XOH + KOH \rightleftarrows XOK + H_2O$ Wasser, indem sich ein Gleichgewicht zwischen Alkoholat, Wasser, Alkohol und Alkali herstellt.

Es sei:

x die Konzentration des Naphtalindinitrils
y die Konzentration der Naphtalinnitrilcarbonsäure
z die Konzentration der Naphtalindicarbonsäure
a die Anfangskonzentration des Dinitrils
b die Konzentration des verseifenden Mittels
u die Menge des entwickelten NH_3

} Millimole in 100 ccm

k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $C_{10}H_6{CN \atop CN} \rightarrow C_{10}H_6{COOK \atop CN}$

k_2 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $C_{10}H_6{COOK \atop CN} \rightarrow C_{10}H_6{COOK \atop COOK}$

Nun ist:
$$\frac{dx}{dt} = -k_1 bx, \tag{1}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 bx - k_2 by. \tag{2}$$

(1) entspricht der Verseifung des Dinitrils, (2) der gleichzeitigen Bildung und Verseifung der Nitrilcarbonsäure.

Die Integration von (1) unter Berücksichtigung des Umstandes, dass für $t = 0$, $x = a$, ergibt:

$$x = ae^{-bk_1t}, \tag{3}$$

somit:
$$\frac{dy}{dt} = k_1 bae^{-bk_1t} - k_2 by, \tag{4}$$

die Integration von (4), z. B. nach der Methode der Variation der Konstanten (Lagrange) ergibt:

$$y = e^{-bk_2t}\left[\frac{ak_1}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)bt} + C\right],$$

da für $t = 0$ (Reaktionsbeginn) die gebildete Menge Nitrilcarbonsäure 0 ist, erhält man durch Einsetzen dieses Wertes:

$$C = -\frac{ak_1}{k_2 - k_1}$$

und:
$$y = \frac{ak_1}{k_1 - k_2}\left[e^{-bk_2t} - e^{-bk_1t}\right], \tag{5}$$

da $x + y + z = a$ ist, so folgt aus (3) und (5):

$$z = a - x - y = a\left[1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-bk_1t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-bk_2t}\right]. \tag{6}$$

Da der Verseifungsprozess am leichtesten durch die Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks verfolgt wird, ist aus den Werten für y und z der Betrag von u nach folgender Relation zu berechnen:

$$u = 2z + y,$$

da der Bildung eines Mols Dicarbonsäure die Abspaltung von 2 Molen Ammoniak entspricht, während pro Mol Nitrilcarbonsäure ein Mol NH_3 entwickelt wird. Es ist also:

$$u = a\left[2 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} e^{-bk_1t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-bk_2t}\right]. \tag{7}$$

Die Gleichungen (3), (5), (6) und (7) sind also die Lösungen der

Aufgabe, die Reaktion durch die Geschwindigkeitskonstanten auszudrücken, und da (5), (6) und (7) beide Geschwindigkeitskonstanten enthalten, sind dadurch für den Fall, dass für zwei verschiedene Zeiten die zugehörigen Werte von y oder z oder u bekannt sind, beide Geschwindigkeitskonstanten bestimmt: je nach der leichtern Ausführbarkeit der analytischen Bestimmung der Werte von y oder z oder u wird man die entsprechende Gleichung wählen; im vorliegenden Falle ist dies (7).

Bestimmen wir also zur Zeit t_1 die abgespaltene NH_3-Menge u_1 und zur Zeit t_2 die Menge u_2, so gilt:

$$\begin{aligned} u_1 &= a\left[2 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} e^{-bk_1t_1} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-bk_2t_1}\right], \\ u_2 &= a\left[2 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} e^{-bk_1t_2} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-bk_2t_2}\right]. \end{aligned} \tag{8}$$

Bezüglich der Grösse b sei bemerkt, dass sie die Konzentration des verseifenden Mittels ausdrückt, also etwa bei wässerigen Lösungen die Konzentration der Hydroxylionen; für die hier in Betracht kommenden Lösungen in Amylalkohol ist infolge des erwähnten Gleichgewichts zwischen Alkoholat und Wasser, ferner des uns unbekannten Wertes der elektrolytischen Dissociation der absolute Betrag von b unbekannt; da aber infolge des grossen Kali- und Alkoholüberschusses b konstant bleibt, können wir — selbstverständlich nur innerhalb jeder Versuchsserie —:

$$bk_1 = K_1$$
$$bk_2 = K_2$$

setzen.

Hierdurch nimmt (8) die Form an:

$$\begin{aligned} u_1 &= a\left[2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2} e^{-K_1t_1} - \frac{K_1}{K_1 - K_2} e^{-K_2t_1}\right], \\ u_2 &= a\left[2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2} e^{-K_1t_2} - \frac{K_1}{K_1 - K_2} e^{-K_2t_2}\right]. \end{aligned} \tag{9}$$

In diesen Gleichungen sind u_1, u_2, t_1, t_2 bekannt, infolgedessen sind hierdurch K_1 und K_2 bestimmt, wenn die beiden Gleichungen aufgelöst werden.

Da über die Auflösung derartiger transzendenter Gleichungen mit zwei Unbekannten keine Angaben aufgefunden wurden, sei die hierfür angewendete Methode kurz beschrieben.

Bekanntlich lassen sich mittels der Näherungsmethoden, z. B. der regula falsi, transzendente Gleichungen mit einer Unbekannten beliebig genau auflösen; es war also diese Methode auf zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten anzuwenden.

Zunächst setzt man in die erste Gleichung ein willkürlich gewähltes K_1 ein, rechnet nach der Näherungsmethode das zugehörige K_2, und trägt die Werte von K_1 und K_2 als Koordinaten in einem passenden Massstabe auf Millimeterpapier auf; hierauf wählt man einen zweiten Wert von K_1, ermittelt wieder das zugehörige K_2 usw.

Verbindet man die so gewonnenen Punkte durch eine Kurve, so hat jeder Punkt dieser Kurve die Eigenschaft, dass seine Koordinaten die erste Gleichung erfüllen.

Analog behandelt man die zweite Gleichung und erhält ebenso eine Kurve, deren Punkte der zweiten Gleichung genügen.

Die Koordinaten des Schnittpunktes beider Kurven, den man beliebig genau bestimmen kann, da man ja in seiner Nähe beliebig viele Punkte beider Kurven berechnen kann, sind die gesuchten Werte von K_1 und K_2, da sie beide Gleichungen erfüllen.

Es ist vorteilhaft, t_1 und t_2 möglichst verschieden zu wählen; denn je näher t_1 zu t_2 ist, umso näher ist u_1 zu u_2, und infolgedessen ist die Form und Lage beider Kurven so ähnlich, dass sie sich unter einem so kleinen Winkel schneiden, dass die Bestimmung des Schnittpunktes ungenau wird, bzw. durch die Versuchsfehler übermässig gestört wird.

Diese Methode ist zwar recht mühsam, führt aber doch noch wesentlich schneller zum Ziel, als das in ähnlichen Fällen geübte willkürliche Probieren.

Wenn die Voraussetzungen richtig sind, müssen die gefundenen Werte von K_1 und K_2 folgenden Bedingungen genügen:

1. Die aus zwei Beobachtungen ermittelten Werte von K_1 und K_2 müssen, in die Formel eingesetzt, sämtliche Werte von u derselben Versuchsserie berechnen lassen.

2. Da $K_1 = bk_1$ und $K_2 = bk_2$, muss das Verhältnis $\frac{K_1}{K_2} = \frac{bk_1}{bk_2} = \frac{k_1}{k_2}$, auch bei verschiedenen Konzentrationen des Nitrils und des Alkalis konstant bleiben.

Das zu den Verseifungsversuchen verwendete 2.7-Dicyannaphtalin war nach den Angaben von Merz und Ebert[1]) dargestellt und durch mehrfache Kristallisation aus Toluol bis zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt worden. Infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol musste die Verseifung in amylalkoholischer Lösung vorgenommen werden; um bequem zu verfolgende Reaktion zu erhalten, wurde die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 604 (1876).

Verseifung bei 126 und 121° vorgenommen. Als Heizbad diente eine siedende Chlorcalciumlösung, die mittels eines Ostwaldschen Rührers durchgemischt und durch kontinuierlichen Ersatz des verdampfenden Wassers auf gleicher Temperatur erhalten wurde; die Schwankungen betrugen weniger als 0·1°.

Es erwies sich als vorteilhaft, als Gefäss einen Fraktionierkolben mit langem Ansatzrohr zu wählen, weil dadurch der Luftraum über der Flüssigkeit möglichst klein gehalten werden konnte, und die Zahl der Rohrverbindungen möglichst klein war.

Die Messung geschah durch Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks; der Apparat wurde daher folgendermassen angeordnet, um dieses möglichst schnell in das Absorptionsgefäss überzuführen.

Zunächst passiert die Luft, die durch den Apparat gesaugt wird, eine Waschflasche mit Schwefelsäure, um sie von Ammoniak, und eine solche mit Kalilauge, um sie von Kohlensäure zu befreien. Hierauf tritt sie mittels eines bis an den Boden reichenden Rohres in den zur Verseifung dienenden Fraktionierkolben ein und bewirkt gleichzeitig eine gründliche Durchmischung des Inhaltes. Der Fraktionierkolben ist mit seinem Ansatz schräg nach aufwärts gestellt, und das Rohr mit einem Wasserkühler umgeben, um den mitgerissenen Dampf des Amylalkohols möglichst zu kondensieren.

Die Grösse des Kolbens wird so gewählt, dass er möglichst mit Flüssigkeit erfüllt ist, denn ein grosser Luftraum verzögert die Überführung des Ammoniaks in das Absorptionsgefäss.

An das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens schloss sich mittels eines gebogenen Glasrohrs und durch einen Gummischlauch möglichst Glas an Glas verbunden ein Absorptionsapparat nach Hugershoff, bei welchem die Gasblasen, an einer Schraubenfläche entlang gleitend, mit der Absorptionsflüssigkeit in innige Berührung kommen, so dass ein ziemlich rascher Luftstrom durch den Apparat geschickt werden konnte. Der Waschapparat war mit einer gemessenen Menge verdünnter Salzsäure beschickt und konnte infolge der Schlauchverbindung schnell gegen einen andern ausgetauscht werden. Da während dieses Austausches kein Luftstrom den Verseifungsapparat passierte, waren Ammoniakverluste ausgeschlossen. Der Absorptionsapparat war mit Schlauch und Quetschhahn an einen Kolben geschaltet, der durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde, so dass ein gleichmässiger Luftstrom durch den Apparat gesaugt wurde.

Nachdem das Dicyannaphtalin in der entsprechenden Menge Amylalkohol gelöst war und die Badtemperatur angenommen hatte, wurde

die ebenfalls vorgewärmte Lösung von Kali in Amylalkohol hinzugefügt und sogleich ein rascher Luftstrom durchgesaugt; nach je einer oder einer halben Stunde wurde der Absorptionsapparat durch einen andern ersetzt und der Inhalt mit $^1/_5$-norm. Lauge mit Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Da es trotz des raschen Stromes doch eine gewisse Zeit beansprucht, bis das Ammoniak aus der Flüssigkeit entwichen ist und zur Absorption gelangt, wurden zur Berechnung der Konstanten jene Werte verwendet, welche sich für $t = 1^1/_2$, resp. $t = 2$ Stunden ergaben; als zweite Gleichung wurde die letzte Bestimmung jeder Serie benutzt.

Infolge der genannten Verzögerungserscheinungen fallen die Anfangswerte meist etwas zu niedrig aus.

I. Versuch.

0·4 g 2.7-Dicyannaphtalin in 350 ccm Amylalkohol.
50 ccm 1·3-norm. amylalkoholisches Kalium.
$T = 126^0$. t in Stunden.

In Millimolen auf 100 ccm ist $a = \frac{0·4}{178·1} \cdot \frac{100}{400} = 0·5613$.

Nach zwei Stunden entsprach die entwickelte Ammoniakmenge 11·62 ccm $^1/_5$-norm. NH_3 = 2·324 Millimole; auf 100 ccm umgerechnet $u = 0·581$.

Nach sechs Stunden entsprach die entwickelte Ammoniakmenge 17·35 ccm $^1/_5$-norm. NH_3 = 3·47 Millimole; $u = 0·8675$.

Gemäss Gleichung (7) ist also:

$$0·581 = 0·5613\left(2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2} e^{-K_1.2} - \frac{K_1}{K_1 - K_2} e^{-K_2.2}\right),$$

$$0·8675 = 0·5613\left(2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2} e^{-K_1.6} - \frac{K_1}{K_1 - K_2} e^{-K_2.6}\right).$$

Werden diese Gleichungen nach der angegebenen Methode aufgelöst, so ergibt sich:

$$K_1 = 1·007$$
$$K_2 = 0·161$$

Berechnen wir aus diesen Konstanten nach (7) die Werte nach u und vergleichen sie mit den experimentell gefundenen, so ergibt sich folgende Tabelle.

t	ccm $^1/_5$-n. NH_3 entwickelt	ccm $^1/_5$-n. NH_3 Gesamtmenge	Millimole NH_3 in 100 ccm	
			gefunden	berechnet
$^1/_2$	3·03	3·03	0·152	0·176
1	4·00	7·03	0·352	0·388
$1^1/_2$	2·66	9·69	0·485	0·497
2	1·93	11·62	0·581	0·578
3	2·33	13·95	0·697	0·689
4	1·59	15·54	0·777	0·762
5	1·02	16·56	0·828	0·821
6	0·79	17·35	0·867	0·867

II. Versuch.

0·4 g 2.7-Dicyannaphtalin in 200 ccm Amylalkohol.
35 ccm 0·652-norm. amylalkoholisches Kali.
$T = 126°$.
a in Millimolen auf 100 ccm = 0·9553.
Nach $1^1/_2$ Stunden ist $u = 0.753$,
„ $5^1/_2$ „ „ $u = 1.379$.

$$0.753 = 0.9553\left(2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2}e^{-K_1 . 1^1/_2} - \frac{K_1}{K_1 - K_2}e^{-K_2 . 1^1/_2}\right),$$

$$1.379 = 0.9553\left(2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2}e^{-K_1 . 5^1/_2} - \frac{K_1}{K_1 - K_2}e^{-K_2 . 5^1/_2}\right),$$

hieraus:
$$K_1 = 0.8235$$
$$K_2 = 0.1449$$

t	ccm $^1/_5$-n. NH_3 entwickelt	ccm $^1/_5$-n. NH_3 Gesamtmenge	Millimole NH_3 in 100 ccm	
			gefunden	berechnet
$^1/_2$	3·68	3·68	0·313	0·335
$1^1/_2$	5·05	8·73	0·753	0·756
$2^1/_2$	3·07	11·80	1·004	1·008
$3^1/_2$	2·08	13·88	1·181	1·181
$5^1/_2$	2·28	16·16	1·380	1·380

III. Versuch.

0·7 g 2.7-Dicyannaphtalin in 250 ccm Amylalkohol.
50 ccm 0·652-norm. amylalkoholisches Kali.
$T = 121°$.
a in Millimolen auf 100 ccm = 1·310.
Nach 2 Stunden ist $u = 1.267$,
„ 7 „ „ $u = 1.970$.

$$1.267 = 1.310\left(2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2}e^{-K_1 . 2} - \frac{K_1}{K_1 - K_2}e^{-K_2 . 2}\right),$$

$$1.970 = 1.310\left(2 - \frac{K_1 - 2K_2}{K_1 - K_2}e^{-K_1 . 7} - \frac{K_1}{K_1 - K_2}e^{-K_2 . 7}\right),$$

hieraus:
$$K_1 = 0.9107$$
$$K_2 = 0.1202$$

t	ccm $^1/_5$-n. NH_3 entwickelt	ccm $^1/_5$-n. NH_3 Gesamtmenge	Millimole NH_3 in 100 ccm	
			gefunden	berechnet
1	10·94	10·94	0·729	0·846
2	8·06	19·00	1·267	1·266
3	3·69	22·69	1·513	1·503
5	4·65	27·34	1·822	1·786
7	2·21	18·55	1·970	1·970

Bei diesem Versuche wurde der Luftstrom weniger rasch durchgesogen, da zur Absorption nur Drechselsche Waschflaschen verwendet wurden; hieraus erklärt sich der zu niedere Wert für die erste Stunde.

Es zeigt sich also bei allen Versuchen, dass die abgeleitete Formel den Reaktionsverlauf mit befriedigender Genauigkeit wiedergibt.

Eine weitere Probe für die Richtigkeit liefert die Konstanz des Ausdrucks: $\frac{K_1}{K_2}$.

Aus Versuch I (bei 126°) ergibt sich $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1.007}{0.161} = 6.25$,

II (bei 126°) „ „ $\frac{K_1}{K_2} = \frac{0.8235}{0.1449} = 5.7$

somit eine befriedigende Übereinstimmung.

Versuch III, der bei 121° ausgeführt wurde, ist hiermit nicht direkt vergleichbar, zumal hier der Überschuss von Kali nicht so gross war, als in den andern Fällen, so dass K_1 etwas zu hoch, und K_2 etwas zu niedrig erhalten wird, allein auch hier ist der etwas differierende Wert von $\frac{K_1}{K_2} = \frac{0.9107}{0.1202} = 7.6$ gegenüber den voranstehenden Werten durch die abweichenden Versuchsbedingungen vollkommen erklärt.

Es zeigt sich also bei der Verseifung des Dicyannaphtalins, dass hier, ebenso wie bei den übrigen bisher untersuchten stufenweise verlaufenden Reaktionen, die erste Reaktion wesentlich rascher verläuft, als die zweite.

Ich gedenke, in Gemeinschaft mit Herrn dipl. Chem. Thien, dem ich für die sorgfältige Ausführung der Versuche bestens danke, die Verseifungsgeschwindigkeiten einiger anderer Dinitrile der Benzol- und Naphtalinreihe zu untersuchen.

Zürich, Chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Bücherschau.

Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser. Dritter Band. VIII + 604 S. Leipzig, S. Hirzel 1905. Preis M. 38.—.

Der vorliegende dritte Band dieses umfassenden Werkes, dessen frühere Teile einzeln angezeigt worden sind (**35**, 508 und **43**, 384), enthält einen Teil der Arbeiten über Absorption, während ein anderer, nämlich die Zusammenstellung der Absorption natürlicher Farbstoffe, Dispersion, Fluoreszenz und Phosphoreszenz für einen folgenden Band aufgespart worden ist. In der Vorrede berichtet der Verfasser, dass er das dritte Kapitel über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Absorption Prof. W. N. Hartley verdankt, aus dessen englischem Manuskript er es übersetzt hat. Gleichzeitig bemerkt er, dass für die Bearbeitung dieses Kapitels seine chemischen Kenntnisse nicht ausreichend und vor allem nicht geläufig genug gewesen wären. Die gleiche Bemerkung lässt sich aus den vom Verfasser selbst geschriebenen Kapiteln entnehmen, soweit sie mit chemischen Dingen zu tun haben; insbesondere ist der Teil E des zweiten Kapitels, der unter der Überschrift: Einfluss der Konzentration bei wässerigen Lösungen, die Theorie von der Farbe der Ionen und was damit zusammenhängt, bringt, mit einer sehr bedauerlichen Unsicherheit in der Beurteilung chemischer Verhältnisse behaftet. Dem Berichterstatter hat dieser Teil im Manuskript vorgelegen, und er hatte sich seinerzeit bemüht, die ärgsten Schnitzer zu beseitigen; die übliche Anerkennung dieser Hilfe in der Vorrede hat der Verfasser unterlassen.

Im übrigen hat man, wie bereits bei früherer Gelegenheit hervorgehoben worden ist, es mit einer in bezug auf die Sammlung des Materials überaus fleissigen Arbeit zu tun, die als Literaturverzeichnis auch dort ihren Wert behalten wird, wo man den wissenschaftlichen Schlussfolgerungen des Verfassers nicht beistimmen kann.

W. O.

Marceli Nencki opera omnia. Gesammelte Arbeiten von Prof. M. Nencki. Zwei Bände. XLII + 840 und XIII + 893 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 45.—.

Dies ist ein sehr dankenswertes Werk der Pietät, durch welches die vielfältigen und zerstreuten Arbeiten des ausgezeicheten physiologischen Chemikers in bequemer Gestalt allen denen zugänglich gemacht werden, die mit deren Inhalt zu tun haben. Eine Durchsicht des Inhaltsverzeichnisses lässt den ungewöhnlichen Reichtum erkennen, den der Forscher uns geschenkt hat, trotzdem seiner rastlosen Arbeit durch einen frühen Tod — Nencki ist nur 54 Jahre alt geworden — eine vorzeitige Grenze gesetzt worden ist. Die Ausstattung der beiden starken Bände macht der Verlagshandlung alle Ehre. Eine kurze Biographie ist dem ersten Bande beigegeben.

W. O.

Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Zugleich Einführung in das Studium der Chemie von E. von Meyer. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. XV + 567 S. Leipzig, Veit & Comp. 1905. Preis M. 11.—.

Den ausführlichen Anzeigen der ersten und zweiten Auflage dieses vortrefflichen Werkes ist für die nun bereits vorliegende dritte nur zuzufügen, dass der Verfasser mit grösster Sorgfalt sich bemüht hat, den in neuester Zeit so stürmisch gewordenen Fortschritten unserer Wissenschaft eine angemessene Darstellung in dem gebotenen engen Raume zu geben; man darf ihm das Zeugnis nicht versagen, dass dies vortrefflich geglückt ist. Eine besondere Freude gewährt es dem Berichterstatter, dass ihm sowohl in der Vorrede, wie zum Schlusse das Wort gegönnt worden ist, um seinen Bemühungen um die geschichtliche Vertiefung des Studiums der Wissenschaft Anerkennung und Unterstützung zu gewähren.

W. O.

Thermodynamik technischer Gasreaktionen von F. Haber. XV + 296 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1905. Preis M. 10.—.

Auf dem Eroberungszuge der allgemeinen Chemie in die Gebiete der chemischen Technik bedeutet das vorliegende vorzügliche Werk eine weit vorgeschrittene und wichtige Etappe. Der Verfasser hat aus voller Kenntnis und Beherrschung des theoretischen wie technischen Materials für eine Anzahl von Prozessen, die von grösster technischer Bedeutung sind und zum Teil gerade in neuester Zeit auch weitere Kreise zur Teilnahme angeregt haben, die wissenschaftlichen Grundlagen in überaus klarer und einwandfreier Weise dargestellt. Das Werk gliedert sich in sieben Vorlesungen, deren jede allerdings beim wirklichen Vortrage mehrere Stunden füllen müsste. Der Inhalt ist: Die latente Wärme der chemischen Umsetzung und ihre Beziehung zur Reaktionsenergie; die Entropie; feste Stoffe; Beispiele für Vorgänge ohne und mit Änderung der Molekülzahl (recte Volumenenergie); spezifische Wärme der Gase; Gasgleichgewichtsmessungen.

W. O.

Das Radium und die radioaktiven Stoffe von Karl Frhr. von Papius. 90 S. Berlin, Gustav Schmidt 1905. Preis M. 2.—.

Der allgemeine Fortschritt in der wissenschaftlichen Bildung unserer Nation lässt sich vielleicht nirgend so auffallend feststellen, wie an der Tatsache, dass die zahllosen kleinen Schriften, in denen die neuesten Fortschritte der Wissenschaft dargestellt werden, namentlich insofern sie die öffentliche Aufmerksamkeit erregt haben, in der überwiegenden Mehrzahl von sachkundiger Hand geschrieben werden. Die Betriebsamkeit der deutschen Verleger lässt kein derartiges Ereignis vorübergehen, ohne dem Publikum in handlicher Form die entsprechende Auskunft vielseitigst anzubieten, und es ist bemerkenswert, wie viele fachkundige Autoren sich finden lassen, welche sich der Aufgabe unterziehen und sie sachgemäss ausführen. Auch über das vorliegende Heftchen kann ein gleich günstiges Urteil gefällt werden; insbesondere scheint dem Verfasser die photographische Seite der radioaktiven Erscheinungen aus eigener Erfahrung geläufig zu sein.

W. O.

Beiträge zur Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.

(Nach einer Göttinger Dissertation.)

Von

M. Levin.

Den Phänomenen der Löslichkeitsbeeinflussung hat sich in neuerer Zeit ein lebhaftes Interesse zugewandt. Ein umfangreiches Tatsachenmaterial ist durch Experimentaluntersuchungen angesammelt, und eine theoretische Bearbeitung ist von verschiedenen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen. Nachdem Geffcken[1]) eine Kritik der Zuverlässigkeit gegeben hat, die den bisherigen Versuchen[2]) zuzusprechen ist, schien es angebracht, unter Erweiterung seiner Ausführungen eine Übersicht über die theoretische Behandlung des Problems zu geben.

Die verschiedenen zu unterscheidenden Gebiete der Löslichkeitsbeeinflussung von starken Elektrolyten, schwachen Elektrolyten, Nichtelektrolyten durch beziehungsweise starke, schwache Elektrolye und Nichtelektrolyte, sind nicht in gleicher Weise bearbeitet worden. Während über die schwachen Elektrolyte fast nichts bekannt, und die Wechselwirkung der starken Elektrolyte nur wenig durchforscht ist, hat sich die grösste Aufmerksamkeit den Beziehungen zwischen Nichtelektrolyten und starken Elektrolyten zugewandt, die durch die Arbeiten von Setschenow der Ausgangspunkt der spätern Untersuchungen geworden sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 266 (1904).

[2]) Setschenow, Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889); Mém. d. St. Petersb. Akad. 22 (1875); **34** (1886); **35** (1887). — Raoult, Ann. Chim. Phys. **1**, 262 (1888). — Steiner, Strassburger Dissert. 1893. — Gordon, Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895). — Roth, Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897). — Euler, Diese Zeitschr. **31**, 360 (1899). Braun, Diese Zeitschr. **33**, 721 (1900). — Rothmund, Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900). — Gaus, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900). — Abegg und Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40**, 84 (1902). — Rothmund und Wilsmore, Diese Zeitschrift **40**, 611 (1902). — Fox, Diese Zeitschr. **41**, 458 (1902). — Biltz, Diese Zeitschr. **43**, 41 (1903). — Mc Lauchlan, Diese Zeitschr. **44**, 600 (1903). — Knopp, Diese Zeitschr. **48**, 97 (1904). — Euler, Diese Zeitschr. **49**, 303 (1904).

Tabelle 1.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung in Prozenten.

	CO_2 25°	H_2 25°	H_2 15°	H_2 25°	N_2O 25°	O_2 25°	H_2S 25°	Phenylthiocarbamid 20°	Äthylacetat 28°	Äthyläther 18°	Mittel
Beobachter	*Geffcken*	*Braun* u. *Knopp*	*Steiner*	*Geffcken*	*Geffcken*	*Geffcken*	*Mc Lauchlan*	*Rothmund* u. *Biltz*	*Euler*	*Euler*	
$^1/_2\, Na_2SO_4$	32*	—	27	—	29·8**	—	27	41	43·5	53	36·3
$^1/_2\, Na_2CO_3$	—	—	29	—	—	—	—	—	—	54	
$^1/_2\, K_2SO_4$	—	—	—	—	—	32·8	22	37	—	—	34
$^1/_2\, K_2CO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
$^1/_2\, BaCl_2$	—	—	$^1/_2\, CaCl_2$ 21	—	—	—	—	—	—	—	
$NaOH$	—	—	—	27·9	—	33·8	—	—	—	54	30·8
$^1/_2\, MgSO_4$	30*	—	22·9	—	29·3**	—	—	—	39	—	30·3
$NaCl$	21*	20·9	21·5	—	23·9**	27·6	15·3	28	34	42	26
KCl	15·2	21·2	20·2	—	20·0	—	14·7	24	30	40	23·2
KOH	—	—	—	26·4	—	33·1	—	—	—	—	29·8
$NaBr$	—	—	—	—	26·6	—	6·5	—	—	—	15·5
KBr	13·7	—	—	—	18·3	—	5·5	15	—	—	13·1
$NaClO_3$	—	—	—	—	—	—	—	12·6	—	—	
$KClO_3$	—	—	—	—	—	—	—	12·2	—	—	
$NaNO_3$	10*	20·2	20·5	—	—	—	10·7	10	—	—	14·3
KNO_3	9·6	—	19·0	—	—	—	8·7	8	12	31	11·4
$LiCl$	17*	—	16·4	—	18·7	—	—	—	—	34	17·2
$LiNO_3$	—	—	—	—	—	—	—	1·0	—	—	
NaJ	—	—	—	—	—	—	—	0·07	—	—	
KJ	12·0	—	—	—	17·2	—	2	— 0·05	—	26	10·3
$^1/_2\, H_2SO_4$	6·8	—	—	8·1	8·7	10·7	—	—	—	—	8·6
HCl	3·3	—	—	7·0	4·4	6·8	—	—	—	—	5·4
HNO_3	— 4	—	—	4·9	— 1	4	—	—	—	—	
$^1/_2\, (NH_4)_2SO_4$	—	—	—	—	—	—	18	28	—	—	23
NH_4Cl	—	—	—	—	10·9	—	4	—	—	—	8
NH_4NO_3	3*	8·8 (4·9)	—	—	—	—	1	— 0·07	—	—	2·5
CH_3COOH	—	—	—	1·0	—	—	—	—	—	—	

* = Messungen von Setschenow. ** = Messungen von Gordon.

Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch starke Elektrolyte.

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch starke Elektrolyte hat man wie durch gewisse Konstanten beherrscht darzustellen gesucht. Jahn[1]) und seine Schüler suchten nachzuweisen, dass der Ausdruck $\frac{\alpha_0 - \alpha'}{n^{2/3}}$, worin α_0 der Absorptionskoeffizient eines Gases in reinem Wasser, α' der Absorptionskoeffizient für eine Lösung ist, die n g-Moleküle Salz im Liter enthält, für jedes Salz konstant ist.

Von Euler und Rothmund ist dagegen die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ als Charakteristikum für den Vorgang der Löslichkeitsbeeinflussung angesehen worden, und in neuester Zeit ist von Euler[2]) die Vermutung geäussert, dass der Ausdruck $\frac{1}{n^\gamma} \cdot \frac{l_0 - l,}{l_0}$, worin γ den Dissociationsgrad bezeichnet, unabhängig von der Konzentration sei. Eine endgültige Entscheidung lässt sich zur Zeit nicht treffen, es scheint zur Gewinnung einer Übersicht am vorteilhaftesten, einstweilen die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung zur Beschreibung der Vorgänge beizubehalten. In der Tabelle 1 sind diese Werte für einfach normale Lösungen nach denjenigen Daten, die als die zuverlässigsten anzusehen sind, zusammengestellt. Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung k ist unabhängig von der Konzentration n des Nichtelektrolyten, wie Tabelle 2 (für Natriumsulfat) zeigt.

Tabelle 2.

	n	k
Wasserstoff	0·00076	0·27
Jod	0·002	0·255
Schwefelwasserstoff	0·01—0·02	0·27
Phenylthiocarbamid	0·014	0·41
Stickoxydul	0·026	0·30
Brom	0·424	0·29
Äthylacetat	0·825	0·43
Ammoniak	1·00	(0·21)

Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten.

Über die Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch einander liegen nur Gasabsorptionsmessungen und diese in geringer Zahl vor. Wegen der Ungenauigkeit der Messungen sind für eine

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **49**, 303 (1904).

strenge Behandlung wesentlich die Versuche von Steiner und Knopp zu verwenden, die die Löslichkeit des Wasserstoffs in Chloralhydrat- und Rohrzuckerlösungen behandeln. Während Steiner für das Chloralhydrat eine kleine Löslichkeitsbeeinflussung findet, ist nach den Knoppschen Messungen die Absorptionsfähigkeit einer Chloralhydratlösung auch bei sehr hohen Konzentrationen kaum abweichend von der des reinen Wassers. Die Messungen von Roth und Braun deuten gleichfalls darauf hin, dass eine Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten untereinander nicht stattfindet, doch konnte dieser Satz bisher nicht einwandsfrei ausgesprochen werden, weil nach Steiner die Einwirkung des Rohrzuckers auf die Löslichkeit des Wasserstoffs grösser ist als die des Natriumsulfats[1]). Diese Erscheinung auf Versuchsfehler zurückzuführen, ist nicht möglich. Die Steinerschen Zahlen für Rohrzucker erlauben jedoch den Schluss, dass eine Löslichkeitsbeeinflussung durch Nichtelektrolyte nicht stattfinde. Steiner zählt die Konzentrationen nach g-Molekülen im Liter der Lössung und misst die Absorption nach dem im Liter der Lösung absorbierten Gasquantum, wie das auch sonst in der Regel geschieht. Während nun für Salzlösungen der hieraus gewonnene Absorptionskoeffizient als ein Mass für die Lösungsfähigkeit der Lösung angesehen werden kann, ist dieses für Zuckerlösungen nicht allgemein der Fall.

Eine einfach äquivalent-normale Natriumsulfatlösung enthält pro Liter 71·08 g Salz, ihr spezifisches Gewicht beträgt bei Zimmertemperatur 1·0604 g-ccm, so dass im Liter der Lösung 989 g Wasser enthalten sind. Die Differenz gegenüber einem Liter Wasser beträgt mithin weniger als 1 %. Für die binären Elektrolyte ist diese Abweichung im Durchschnitt noch geringer.

Die entsprechenden Zahlen für einfach normale Rohrzuckerlösungen sind: 342·1 g, bzw. 1·1294 g-ccm, woraus sich der Wassergehalt eines Liters der Lösung zu 787·3 g berechnet. Für die Frage der Löslichkeitsbeeinflussung ist nun offenbar nur die pro 1000 g Wasser gelöste Menge des zugesetzten Stoffes charakteristisch. Da der Wassergehalt einer normalen Zuckerlösung nach den eben mitgeteilten Zahlen um 20% kleiner ist, so ist also an den Steinerschen Zahlen eine entprechende Korrektur anzubringen, wodurch der Effekt der Löslichkeitserniedrigung nahezu kompensiert wird.

---

[1]) Vgl die Zusammenstellung von Geffcken, Diese Zeitschr. **49,** 284 (1904).

Löslichkeitsbeeinflussung durch schwache Elektrolyte.

Für die Diskussion der Löslichkeitsbeeinflussung durch schwache Elektrolyte reduziert sich das Beobachtungsmaterial auf Versuche von Mc Lauchlan[1]) und Geffcken[2]). In der Tabelle 3 sind diese Daten zusammengestellt. Unter n befinden sich die Konzentrationen der Halbelektrolytlösungen, die Zahlen rechts von dem Doppelstrich geben die entsprechenden relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen in Prozenten. Obwohl das Zahlenmaterial sehr klein ist, und nur Säuren untersucht sind, lässt sich doch wohl aus dem Vergleich mit der Tabelle 1 schliessen, dass die Löslichkeitsbeeinflussung durch schwache Elektrolyte die Mitte hält zwischen der durch starke Elektrolyte und der verschwindenden Einwirkung der Nichtelektrolyte.

Tabelle 3.

Beobachter:	*Mc Lauchlan*	*Geffcken*	*Geffcken*
Nichtelektrolyte:	H_2S 25°	H_2 25°	H_2 25°
Lösung:	Weinsäure	Essigsäure	Trichloressigsäure
n.			
0·5	—	—	3·7
1	5·5	1	3·4
2	—	1	3·3
3	4·7	1	—

Wenn auch ein völlig abschliessendes Urteil zur Zeit nicht möglich ist, so lässt sich doch an der Hand der hier zusammengefassten Tatsachen der Schluss ziehen, dass die Löslichkeitsbeeinflussung wesentlich durch die Anwesenheit von Ionen bedingt wird. Besonders interessant erschien deshalb die Untersuchung der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung starker Elektrolyte, die ich auf Anregung von Herrn Professor Nernst ausgeführt habe.

Die Wechselwirkung zwischen starken Elektrolyten.

Eine systematische Behandlung der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung starker Elektrolyte ist von dem hier interessierenden Standpunkt aus bisher nicht durchgeführt. Das von Nernst[3]) abgeleitete Gesetz:

$$m^{4)} = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{\frac{m_0^2\alpha_0^2}{\alpha^2} + \frac{x^2}{4\alpha^2}},$$

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 620 (1903). [2]) Diese Zeitschr. **49**, 281 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 372 (1889).

[4]) In dieser Formel bedeutet m_0 die Löslichkeit, α_0 den Dissociationsgrad vor dem Zusatz, m und α die bezüglichen Grössen nach dem Zusatz von x Gramm-Molekülen des zweiten Elektrolyten.

das die Löslichkeit eines Elektrolyten nach Zusatz eines andern mit gleichem Ion zu berechnen erlaubt, ist von Noyes[1]) wesentlich für verdünntere Lösungen untersucht. Die umfangreichen Messungen, die Noyes mit Thalliumchlorür angestellt hat, sind zur Diskussion nicht wohl heranzuziehen, weil das Thalliumchlorür in dem untersuchten Konzentrationsgebiet zur Komplexbildung neigt[2]). Die Abweichung zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit beträgt bei den Noyesschen Versuchen in der Regel nicht mehr als 5 %. (Die grössere Differenz, die sich für die Löslichkeitsbeeinflussung des Silberbromats durch Kaliumbromat[3]) ergibt, erklärt sich wohl daraus, dass zur Berechnung die Dissociation des Kaliumbromats und Silberbromats gleich der des Silbernitrats angenommen ist, während sie, wenn Analogie zu den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen besteht, kleiner sein muss). Da die Berechnung der Löslichkeiten auf den aus der Leitfähigkeit ermittelten Dissociationsgraden beruht, die in weiten Grenzen unsicher sind, und der Wert von m, wie die Formel lehrt, stark von α^0 und α abhängig ist, so sind jene Abweichungen als innerhalb der Versuchsfehler liegend anzusehen. Verwendet man beispielsweise in dem Falle der Beeinflussung der α-Bromisozimtsäure durch Oxanilsäure[4]) zur Berechnung der Dissociationsgrade statt des Ostwaldschen Wertes $\mu_H = 314$, den von Noyes und Sammet[5]) aus sehr exakten Versuchen ermittelten: $\mu_H = 330$, so erhält man die unter ber. 1, bzw. ber. 2 in der Tabelle 4 angegebenen Werte:

Tabelle 4.

Löslichkeit der α-Bromisozimtsäure.

Zusatz von Oxanilsäure	Gef.	ber. 1	ber. 2
0·0000	0·0176	—	—
0·0272	0·0140	0·0136	0·0145
0·0524	0·0129	0·0120	0·0123

In einigen Fällen, wie z. B. beim Silberbromat[4]) ist die gefundene Löslichkeit grösser als die berechnete, in andern Fällen ist sie kleiner, wie z. B. bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Benzoesäure[6]).

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 241 (1890); **9**, 603 (1892); **26**, 152 (1898).
[2]) Vgl. Bullerdieck, Göttinger Dissertation 1903, S. 51.
[3]) Noyes, Diese Zeitschr. **6**, 246 (1890).
[4]) Diese Zeitschr. **6**, 244 (1890).
[5]) Diese Zeitschr. **43**, 49 (1903).
[6]) Noyes und Chappin, Diese Zeitschr. **27**, 442 (1898).

Während also für verdünntere Lösungen das Nernstsche Löslichkeitsgesetz bestätigt wird, deuten die wenigen Versuche, die mit konzentrierten Lösungen angestellt sind, darauf hin, dass eine Löslichkeitsverminderung des undissociierten Salzanteils stattfindet, worauf Arrhenius[1]) aufmerksam gemacht hat. In der folgenden Tabelle bedeutet *a* die Gesamtlöslichkeit des in der ersten Vertikalspalte angegebenen Elektrolyten nach dem in der zweiten Spalte angegebenen Zusatz. *b* ist die Konzentration des undissociierten Salzanteils in reiner gesättigter Lösung berechnet nach der van 't Hoffschen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes.

Salz	Zusatz	*a*	*b*
$TlCl$[2])	0·8 -norm. KCl	0·00170	0·00179
Silbermonochloracetat[3])	0·5- „ Natriummonochloracetat	0·0162	0·0186
Silberbutyrat[3])	0·263- „ Natriumbutyrat	0·004	0·0042
„	0·493- „ „	0·0027	0·0042

Würden die Löslichkeitsprinzipien für diese Konzentrationen noch gelten, so müsste *a* erheblich grösser sein als *b*, da die Silbersalze in diesen Konzentrationen bereits ziemlich weitgehend dissociiert sind. Neuerdings sind von Geffcken[4]) orientierende Versuche über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von starken Elektrolyten ausgeführt worden. Geffcken hat die Löslichkeit des Thalliumchlorürs in verschiedenen Salzlösungen gemessen. Diese Substanz ist wegen ihrer oben erwähnten Neigung zur Komplexbildung nicht sehr geeignet. Eine quantitative Verwertung seiner Versuche hat Geffcken nicht ausgeführt.

Eigene Versuche.

Als auszusalzender Elektrolyt wurde Pikrinsäure gewählt. Die Pikrinsäure ist ein ziemlich starker Elektrolyt, ihre Löslichkeit beträgt bei 25° 0·0533 g-Moleküle im Liter, und ihre Konzentration ist durch Titration mit Natronlauge leicht festzustellen. Ihre Wahl empfahl sich aus folgendem Grunde noch besonders. Die Schnelligkeit der Auflösung einer festen Substanz in einer flüssigen Phase wird merklich erhöht, wenn gleichzeitig eine zweite flüssige Phase zugegen ist, in der sich die Substanz leicht löst. So wurde in der Regel über die Pikrinsäure als Bodenkörper und die Salzlösung Benzol geschichtet, und es ergab sich fast

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 222 (1899).
[2]) Nach Noyes, Diese Zeitschr. **16**, 136 (1895).
[3]) Nach Arrhenius, Diese Zeitschr. **31**, 224 (1899).
[4]) Diese Zeitschr. **49**, 294 (1904).

in allen Fällen, dass das Gleichgewicht erreicht war, wenn die Flaschen über Nacht im Thermostaten geschüttelt waren.

Die Temperaturregulierung des Bades geschah auf elektrischem Wege. Ich habe sie auf Vorschlag von Herrn Dr. Bose so eingerichtet, dass der Stromschluss die Entzündung der Heizflamme durch die Lockflamme bewirkte; hierdurch erzielt man eine Ersparnis im Stromverbrauch, da erfahrungsgemäss die Abkühlungsperioden grösser sind als die der Heizung. Die Thermostatenschlange war mit Chloroform gefüllt, über das zum Schutz des Hahnfetts eine Chlorcalciumlösung geschichtet war. Um den Stromdurchgang durch diese Lösung zu verhindern, wurde über das Quecksilber wieder etwas Chloroform gebracht. Elektrisch regulierbare Brenner liefert die Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen.

Die Salze, die zur Herstellung der Lösungen dienten, wurden von Kahlbaum bezogen und nochmals umkristallisiert. Die Lösungen wurden durch Abwägen der Salze hergestellt. Dieses Verfahren ist beim Lithiumchlorid wegen seines hygroskopischen Verhaltens nicht anwendbar; die Konzentration einer (empirischen) Lösung, aus der alle andern durch Verdünnung hergestellt wurden, ist deshalb durch Titration mit 0·1-norm. Silbernitrat festgestellt worden.

Aus den geschüttelten Flaschen wurden die Lösungen mit nochmals geeichten Pipetten von 50 ccm Inhalt entnommen, vor deren Mündung zur Filtration der Pikrinsäure kurze mit Watte oder Glaswolle ausgestopfte Glasröhren mit Gummischlauch angesetzt waren.

Die Titration geschah mit Natronlauge, als Indikator diente Phenolphtaleïn, dessen Farbenumschlag auch in der gelben Pikrinsäurelösung gut erkennbar ist.

Die Löslichkeit der Pikrinsäure beträgt in destilliertem Wasser bei 25° nach folgenden zu verschiedenen Zeiten vorgenommenen Versuchen:

0·05336	0·05310	0·05306
0·05323	0·05298	0·05325
0·05345	0·05349	0·05318
0·05342	0·05330	0·05351
0·05336	0·05324	0·05325

im Mittel 0·05328 g-Moleküle im Liter.

Ich gebe noch ausführlich die Versuche mit Natriumchlorid wieder:

NaCl.

0·01-norm.	0·02-norm.	0·05-norm.	0·07-norm.	0·1-norm.
0·05514	0·05572	0·05725	0·05858	0·05900
0·05535	0·05548	0·05729	0·05878	0·05895

0·01-norm.	0·02-norm.	0·05-norm.	0·07-norm.	0·1-norm.
0·05541	0·05568	0·05725	0·05861	0·05911
0·05508	0·05546	0·05537	0·05854	
0·05524	0·05559	0·05729	0·05862	0·05902

Da auch für die andern Versuche die Abweichung geringer als 0·6 % ist, gebe ich für diese nur die Mittelwerte wieder:

$NaNO_3$.

0·01-norm,	0·02-norm.	0·05-norm.	0·07-norm.	0·1-norm.
0·05529	0·05872	0·06632	0·07093	0·07670

$LiCl$.

0·01-norm.	0·02-norm.	0·05-norm.	0·07-norm.	0·1-norm.
0·05480	0·05558	0·05703	0·05878	0·06132

$^1/_2\, Li_2SO_4$.

0·01-norm.	0·025-norm.	0·05-norm.	0·07-norm.	0·1-norm.
0·05661	0·06053	0·06691	0·07013	0·07437

NH_4Cl.

0·01-norm.	0·02-norm.	0·05-norm.	0·07-norm.
0·05487	0·05540	0·05771	0·05865

Kaliumsalze konnten wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumpikrats nicht untersucht werden, aus dem gleichen Grunde auch nicht Ammoniumsalze für Konzentrationen oberhalb 0·1-norm. Da bei höhern Konzentrationen die Messungen nicht mehr theoretisch verwertet werden können, wie unten weiter ausgeführt wird, so sind nur folgende Versuche mit höher konzentrierten Salzlösungen angestellt.

$NaCl$

0·5-norm.	1·0-norm.
0·0790	0·1180

$^1/_2\, Li_2SO_4$.

0·5-norm.	1·0-norm.
0·123	0·149

Berechnung der Versuche.

Wie die Zahlen lehren, tritt bei allen Konzentrationen durch den Salzzusatz eine absolute Erhöhung der Löslichkeit der Pikrinsäure, bzw. des Säuretiters ein, die auf die doppelte chemische Umsetzung zwischen Salz und Pikrinsäure zurückzuführen ist. Eine exakte Berechnung dieser Löslichkeitserhöhung ist nicht angängig. Ich habe deshalb ein Näherungsverfahren benutzt, das bereits von Noyes[1]) mit Erfolg angewandt ist.

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 267 (1898).

Die berechneten sind mit den beobachteten Werten in den folgenden Tabellen zusammengestellt. k gibt die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung wieder, L bedeutet die Löslichkeit.

Tabelle 5.

$NaNO_3$. $L_0 = 0.05328$ g-Mol/Liter.

n	L beob.	L ber.	k
0·01	0·05529	0·0556	0·49
0·02	0·05562	0·0564	0·69
0·05	0·05760	0·0600	0·80
0·07	0·05892	0·0618	0·67
0·10	0·06011	0·0653	0·79

Tabelle 6.

$NaCl$.

n	L beob.	L ber.	k
0·01	0·05524	0·0556	0·65
0·02	0·05559	0·0564	0·72
0·05	0·05729	0·0600	0·90
0·07	0·05862	0·0618	0·73
0·10	0·05902	0·0653	0·96

Tabelle 7.

Na_2SO_4.

$^1/_2\, n$	L beob.	L ber.	k
0·01	0·05604	0·0566	1·02
0·02	0·05872	0·0597	0·90
0·05	0·06632	0·0691	1·30
0·07	0·07093	0·0753	0·98
0·10	0·07670	0·0870	0·70

Tabelle 8.

$LiCl$.

n	L beob.	L ber.	k
0·01	0·05480	0·0554	1·17
0·02	0·05558	0·0566	0·90
0·05	0·05703	0·0610	1·30
0·07	0·05878	0·0631	0·98
0·10	0·06132	0·0659	0·70

Tabelle 9.

Li_2SO_4.

$^1/_2\, n$	L beob.	L ber.	k
0·01	0·05661	0·0563	1·22
0·025	0·06053	0·0628	1·45
0·05	0·06691	0·0687	0·52
0·07	0·07013	0·0746	0·86
0·10	0·07437	0·0840	1·15

Tabelle 10.

NH_4Cl.

n	L beob.	L ber.	k
0·01	0·05487	0·0552	0·60
0·02	0·05540	0·0563	0·79
0·05	0·05771	0·0596	0·59
0·07	0·05865	0·0614	0·65

Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung unterliegt in allen Fällen grossen Schwankungen. In der Tabelle 11 sind die Mittelwerte der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung zusammengestellt. Diese Zahlen sind grösser als die Werte, die für die Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch starke Elektrolyte unter „Mittel" in der Tabelle 1 zusammengefasst sind. Es ist hieraus zu schliessen, dass die Ionen des in seiner Löslichkeit beeinflussten Körpers eine besondere Rolle spielen. Eine Scheidung der Einwirkung, die der Neutralteil, bzw. die Ionen erfahren, ist zurzeit nicht möglich. Auf die theoretische Verwertung dieser Versuche gehe ich weiter unten ein.

Tabelle 11.

Salz	k Mittel
$NaNO_3$	0·69
$NaCl$	0·79
$^1/_2 Na_2SO_4$	0·93
$LiCl$	1·01
$^1/_2 Li_2SO_4$	1·04
NH_4Cl	0·65

Hinsichtlich der Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung ordnen sich die Salze bei gleichem Kation in die Reihenfolge: Sulfat, Chlorid, Nitrat; die Anordnung ist also dieselbe wie für die Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten. Der Unterschied zwischen Chlorid und Nitrat ist nach den aus Natriumsalzen gewonnenen Zahlen kleiner als der des Sulfats gegen das Chlorid. Hinsichtlich der Kationen weichen die Zahlen von der bisher in der Mehrzahl der Fälle beobachteten Reihenfolge ab; die Lithiumsalze erniedrigen am stärksten, und der Unterschied zwischen Natrium- und Ammoniumsalzen ist nicht sehr gross, was wohl ebenfalls auf die Wechselwirkung der Ionen zurückgeführt werden kann.

Versuche über die Löslichkeitsbeeinflussung durch Nichtelektrolyte.

Um die Einwirkung von Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit der Pikrinsäure zu prüfen, wurden Lösungen von Rohrzucker und Traubenzucker untersucht. Harnstoff und Dimethylpyron, die wegen ihres basischen Charakters besonders interessante Resultate versprechen, konnten nicht verwandt werden, weil sie mit der Pikrinsäure schwerlösliche Verbindungen bilden. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 12 enthalten.

Tabelle 12.

l_0 = 0·05328 g-Mol/Liter.

n	Rohrzucker	Traubenzucker
0·1	0·05202	0·0530
0·25	0·04978	0·0521
0·5	0·0482	0·0509
1·0	0·0443	0·0474

Hierin bedeutet n die Anzahl von g-Molekülen des Nichtelektrolyten im Liter der Lösung. Diese Berechnungsweise liefert kein charakteristisches Bild des Vorgangs, wie bereits bei der Diskussion der Steinerschen Messungen am Rohrzucker ausgeführt ist. Ich habe deshalb eine Umrechnung der Löslichkeit auf 1000 g Wasser vorgenommen und die so erhaltenen Werte unter $L_{\text{ber.}}$ in die Tabelle 13 aufgenommen.

Tabelle 13.

Rohrzucker. $n = o$: $L = 0{\cdot}05328$ g-Mol/Liter.

n	s_{18°	L beob	L ber.
0·1	1·0122	0·05202	0·0532
0·25	1·0319	0·04978	0·0526
0·5	1·0654	0·0482	0·0539
1·0	1·1294	0·0443	0·0563

s_{18° bedeutet das spezifische Gewicht der Rohrzuckerlösungen bei Zimmertemperatur.

Hiernach findet keine wesentliche Löslichkeitsänderung, vielleicht eine geringe Löslichkeitserhöhung der Pikrinsäure durch Rohrzuckerzusatz statt. Das Gleiche ergibt sich für die Versuche mit Traubenzucker. In einem Liter einer 1-norm. Traubenzuckerlösung sind 893 g Wasser enthalten, ihr spezifisches Gewicht beträgt demnach 1·075 g/ccm, und die Löslichkeit der Pikrinsäure in 1000 g Wasser einer solchen Lösung berechnet sich zu 0·05309 g/Mol.-Liter. In dieser Konzentration ergibt sich also keine Löslichkeitsbeeinflussung. Da die Zahlen für Traubenzucker nach der Tabelle 13 in derselben Weise wie beim Rohrzucker mit abnehmender Konzentration des Zusatzes wachsen, so ist ersichtlich, dass auch bei geringern Traubenzuckerkonzentrationen eine Löslichkeitsbeeinflussung nicht stattfindet.

Nach einem von Rothmund[1]) zuerst abgeleiteten Satze, der unten eingehender besprochen wird, ist die Löslichkeitsbeeinflussung zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten wechselseitig und für beide Fälle von gleicher Grösse. Es ist also aus dem obigen Befunde, dass die Löslichkeit der Pikrinsäure durch Nichtelektrolyte nicht erniedrigt wird, zu schliessen, dass die Fähigkeit der Pikrinsäure, die Löslichkeit von Nichtelektrolyten zu beeinflussen, sehr klein ist. Die Erklärung dieses Verhaltens ist wesentlich in der geringen Konzentration der gesättigten Pikrinsäurelösung zu suchen.

Theoretischer Teil.

Nernst[2]) hat in der Abhandlung: „Über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen", den Satz hergeleitet, dass die Löslichkeit eines Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel sich nicht ändert, wenn in letzterm ein zweiter Körper, dessen Molekeln nicht auf die des ersten

---

[1]) Z. f. Elektroch. **7**, 675 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 374 (1889).

reagieren, in nicht zu grosser Konzentration aufgelöst wird. Während dieser Satz in sehr verdünnten Lösungen sich bestätigt, stehen die hier betrachteten Erscheinungen im Widerspruch zu ihm. Für diese Abweichungen eine Erklärung zu finden, ist auf verschiedenen Wegen versucht worden.

Löslichkeit und Binnendruck.

Euler[1]) hat die Löslichkeitsbeeinflussung als eine Funktion des innern Druckes der Lösungen aufgefasst. Seinen Anschauungen hat sich in neuester Zeit noch Geffcken[2]) angeschlossen. Euler schliesst, dass der Binnendruck, der das Volumen der Lösung zu verkleinern strebt, der Auflösung eines Nichtelektrolyten entgegenwirkt, weil hierbei eine Vergrösserung des Volumens der Flüssigkeit stattfindet. Die thermodynamische Behandlung dieses Vorganges erledigt sich nach der von Le Chatelier[3]) gegebenen Methode, den Einfluss ungleichförmigen Druckes zu berechnen. Es sei der Gasdruck eines in einer Flüssigkeit vom Binnendruck p gelösten Gases über dieser Lösung gleich π, in einer andern Phase betrage er π_0. Lässt man dr Moleküle des Gases von der ersten in die zweite Phase isotherm destillieren, so wird die Arbeit:

$$RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} dr$$

gewonnen. Bei gleichzeitiger Kontraktion der Lösung um dv beträgt die Arbeitsabgabe $p\, dv$. Es ist also:

$$dA = RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} dr - p dv.$$

Die für den Dampf der Flüssigkeit abgeleiteten Formeln gelten also auch für diesen Fall. Da dA ein totales Differential ist, so gilt:

$$\frac{\partial RT \ln \pi}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial r}$$

oder:

$$\frac{\partial RT \ln \pi}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial r}.$$

Hieraus resultiert durch Integration:

$$RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} = -\frac{\partial v}{\partial r} p.$$

Setzt man in erster Annäherung $\ln \frac{\pi}{\pi_0} = \frac{\pi - \pi_0}{\pi_0}$, und gilt für

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 368 (1899). [2]) Diese Zeitschr. **49**, 287 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 335 (1892): vgl. auch Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) 1900, 614.

das Gas das Henrysche Gesetz, so ist:

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = -\frac{p}{RT}\frac{\partial v}{\partial r},$$

wenn l_0 die Löslichkeit des Gases in reinem Wasser, l die Löslichkeit in der unter dem Drucke p stehenden Lösung bedeutet. Bei der Integration ist angenommen, dass $\frac{\partial v}{\partial r}$ vom Drucke unabhängig sei. Diese Annahme ist erlaubt, da der Binnendruck mehrerer gelöster Stoffe sich additiv berechnen lässt[1]) und $\frac{\partial v}{\partial r}$ als ein Mass des Binnendrucks angesehen werden kann. $\frac{\partial v}{\partial r}$ ist die Volumenänderung, die das Lösungsmittel erfährt, wenn ein g-Molekül des gelösten Gases abdestilliert wird. Für 1-norm. Ammoniaklösung sind alle Rechnungsdaten bekannt. Löst man bis zu dieser Konzentration bei 25° Ammoniak in normaler Kochsalzlösung auf, so beträgt:

$$\frac{c_0 - c_1}{c_0} = 0{\cdot}11\,^{2)}\; p = 665 \text{ atm. } RT = 24446 \text{ ccm atm.}$$

Das spezifische Gewicht einer 1-n. NH_3-Lösung beträgt 0·9928 g/ccm. Hieraus und aus dem Molekulargewicht berechnet sich $\frac{\partial v}{\partial r}$ zu 24 ccm, und der berechnete Wert $\frac{c_0 - c_1}{c_0}$ ergibt sich zu 0·65; er ist also fast sechsmal grösser als der beobachtete.

Der entgegengesetzte Effekt, die Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten durch Nichtelektrolyte, muss in einigen Fällen nach der Binnendrucktheorie in umgekehrtem Sinne verlaufen, als man nach dem bisher bekannten vermuten sollte. Natriumcarbonat und Magnesiumsulfat lösen sich in Wasser unter Volumenabnahme des Wassers auf. Der Zusatz eines Nichtelektrolyten müsste also eine Erhöhung der Löslichkeit bewirken, während die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung für diese sehr stark aussalzenden Elektrolyte eine grosse Löslichkeitserniedrigung durch Zusatz von Nichtelektrolyten erwarten lässt.

Es mag noch bemerkt werden, dass die Binnendrucktheorie schon für das weit einfachere Problem der Änderung der Dampfspannung des Lösungsmittels durch Auflösung eines Stoffes zu Widersprüchen führt. Nimmt man nach der Theorie des Binnendrucks an, dass eine Lösung sich so verhält, wie das unter einen hohen Druck gesetzte reine Lö-

---

[1]) Tammann, Diese Zeitschr. **16**, **142** (1895).

[2]) Vgl. Tabelle **2**, S. **515**.

sungsmittel, so ergibt sich aus der thermodynamischen Behandlung[1]), dass der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Lösung grösser sei als über dem reinen Lösungsmittel, während ja durch Auflösung eines Stoffes der Dampfdruck des Lösungsmittels erniedrigt wird.

Dass ein einfacher Parallelismus zwischen Binnendruck und Löslichkeitsbeeinflussung nicht besteht, zeigt die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 14.

Salz	$\frac{100}{n} \frac{l_0 - l}{l_0}$ Mittel	ΔK_1	ΔK_2
$^1/_2 Na_2SO_4$	36	709	384
$^1/_2 (NH_4)_2SO_4$	23	478	266
$NaCl$	26	665	342
KCl	23	507	260
$NaNO_3$	14·3	946	206
KNO_3	11·4	847	372
KBr	13·1	610	278
KJ	10·3	796	333
Rohrzucker	—	708	408

In der Tabelle 14 habe ich unter $\frac{100}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ die Mittelwerte der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung aus Tabelle 1 eingetragen. ΔK_1 und ΔK_2 sind die Binnendrucke für einfach, bzw. $^1/_2$-norm. Lösungen der betreffenden Salze. Diese Zahlen sind einer Zusammenstellung von Tammann[2]) entnommen. Obwohl diese Werte von verschiedenen Autoren bestimmt sind und bei der Unsicherheit der Binnendruckbestimmungen nicht für völlig äquivalent gehalten werden können, so geht doch aus dem Vergleich der Zahlenreihen hervor, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Binnendruck und Löslichkeitsbeeinflussung nicht bestehen kann.

Löslichkeitsbeeinflussung und Wasseraddition.

Von Rothmund[3]) ist die Vermutung ausgesprochen, dass das Phänomen der Löslichkeitsbeeinflussung aus der Einwirkung des gelösten Stoffes auf das Lösungsmittel erklärt werden könnte, nämlich durch eine Wasseraddition im Sinne der von Ciamician[4]) zuerst geäusserten Anschauungen. Dass eine Verbindung von Ionen mit Wassermolekülen

---

[1]) Le Chatelier, Diese Zeitschr. **9**, 335 (1892). — Schiller, Wied. Ann. **53**, 396 (1894); **60**, 755 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 145 (1895).

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 413 (1900). [4]) Diese Zeitschr. **6**, 403 (1890).

besteht, ist in einigen Fällen von Garrard[1]) und Oppermann[2]) gezeigt worden. Eine Zusammenstellung dieser und anderer Tatsachen, die eine Hydratbildung in wässerigen Lösungen als wahrscheinlich erscheinen lassen, findet man in der Abhandlung von E. Baur[3]): „Von den Hydraten in wässeriger Lösung.“ Bei einer Anwendung der Hydrattheorie ist zunächst zu beachten, dass sie für Lösungen, für die die Gasgesetze als gültig anzusehen sind, keine andern Resultate liefern kann, als die van't Hoffschen Gesetze ergeben, da die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff durch die osmotische Theorie berücksichtigt wird. Soll also die Hydrattheorie zur Erklärung der Löslichkeitsbeeinflussung herangezogen werden, so dürfen die in Betracht kommenden Lösungen nicht mehr als „verdünnte“ gelten. Da aber die hier zur Diskussion herangezogenen Konzentrationen immerhin nicht sehr hohe sind, so scheint es erlaubt, zur Gewinnung eines angenähert richtigen Resultats die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden, im besondern das Massenwirkungsgesetz und den von Nernst[4]) bewiesenen Satz, dass die aktive Masse des Wassers seinem Dampfdrucke proportional ist. Die einfachste Vorstellung, die man sich von dem Einfluss einer Hydratisierung auf die Löslichkeit bilden kann, ist folgende. Infolge der Hydratbildung der ersten Substanz steht dem zweiten Stoff weniger Lösungsmittel zur Verfügung, seine Löslichkeit sinkt. Nun beträgt die Dampfspannungserniedrigung in normalen Lösungen starker Elektrolyte etwa 4%, um ebensoviel nimmt nach dem Nernstschen Satze die aktive Masse des Wassers ab, während bei gleicher Konzentration die Löslichkeitsbeeinflussung durch starke Elektrolyte im Durchschnitt etwa 20% beträgt. Diese Erklärungsweise ist daher nicht anwendbar, worauf bereits Mc Lauchlan[5]) hingewiesen hat.

Macht man im weitern Verfolg der Hydrattheorie die Annahme, dass auch Nichtelektrolyten die Fähigkeit der Wasserverbindung zukommt, so würde bei der Auflösung eines Nichtelektrolyten A in Wasser die Reaktion stattfinden:

$$A + nH_2O = A(H_2O)_n\,{}^{6}),$$

und nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung bestehen:

$$[A][H_2O]^n = k[A(H_2O)_n],$$

in der unter $[H_2O]$ die aktive Masse des Wassers verstanden ist. Setzt

[1]) Göttinger Nachrichten 1900, 86. [2]) Göttinger Dissert. 1900.

[3]) Ahrens' Sammlung chem. und chemisch-technischer Vorträge 7, 466 (1903).

[4]) Theoret. Chemie (3. Aufl.) 1900, 598. [5]) Diese Zeitschr. 44, 624 (1903).

[6]) Vgl. Nernst. Theoret. Chemie (3. Aufl. 1900) S. 430.

man $n = 5$, ein Wert, der von Oppermann[1]) im Mittel als Grenzwert für negative Ionen gefunden ist, und beachtet, dass in normalen Lösungen von starken Elektrolyten der Dampfdruck, wie oben erwähnt, um 3—4% verkleinert ist, so sieht man, dass sich der Ausdruck $[H_2O]^n$ infolge des Salzzusatzes bis zur Konzentration 1-norm. um 15—20% ändert und damit eine entsprechende Änderung des Quotienten $\frac{k[A(H_2O)_n]}{[A]}$ bewirken muss. Die Grösse des Löslichkeitseffekts lässt sich also mit diesen Annahmen wohl erklären. Eine Übertragung der Zahlen von W. Biltz[2]), der eine Bindung bis zu 40 Molekülen Wasser durch ein Salzmolekül annimmt, wie der Werte, die Iones und Getman[3]) für die Hydratisierung berechnet haben, würde dagegen eine gänzlich andere Grössenordnung der Löslichkeitsbeeinflusung erwarten lassen. Als Konsequenz verlangt die weitere Verwertung der Hydrathypothese einen Parallelismus zwischen Dampfspannungserniedrigung und Löslichkeitsverminderung. Diese Forderung wird durch die Erfahrung nicht bestätigt, wie aus der Tabelle 15 hervorgeht. In ihr habe ich unter k die Mittel der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen aus Tabelle 1 eingetragen, unter $p_0 - p$ die Dampfspannungsverminderungen in Millimetern Quecksilber für 0·5-, bzw. 1·0-norm. Lösungen nach den Messungen von Tammann[4]). Da Tammann seine Versuche nicht für äquivalent-normale Lösungen angegeben und für kleinere Konzentrationen als 0·5-norm. keine Messungen ausgeführt hat, so habe ich für Natriumsulfat die entsprechenden Werte von Tammann durch 2 dividiert und als Dampfspannungserniedrigungen für $^1/_2 Na_2SO_4$ in die Tabelle eingesetzt.

Tabelle 15.

Salz	k	$p_0 - p$ 0·5-norm.	$p_0 - p$ 1·0-norm.
$^1/_2 Na_2SO_4$	36	6·3	12·5
$NaCl$	26	12·3	25·2
KCl	23	12·2	24·4
$NaNO_3$	14·3	10·6	22·5
KNO_3	11·4	10·3	21·1

Die Dampfdruckerniedrigung durch Natriumsulfat ist sehr gering, während die Löslichkeitsbeeinflussung sehr gross ist. Für die übrigen Salze ist die Dampfspannungsverminderung wesentlich konstant, während

[1]) Göttinger Dissert. 1900. [2]) Diese Zeitschr. **40**, 220 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **49**, 385 (1904).
[4]) Diese Zeitschr. **2**, 45 (1888). — Mém. Petersburger Akad. **35**.

die Löslichkeitserniedrigung vom Kochsalz zum Kaliumnitrat stark abnimmt. Es ist somit eine Erklärung der Löslichkeitsbeeinflussung durch Annahme einer Wasseraddition nicht möglich.

Versuch, die Löslichkeitsbeeinflussung aus der Annahme von Komplexionen zu erklären.

Morgan und Kanolt[1]) haben in neuester Zeit versucht, die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz, die sich aus Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen ergeben, durch Komplexbildung der Ionen unter gleichzeitiger Wasserbindung zu erklären. Eine Übertragung dieser Anschauung auf das Verhältnis zwischen Ion und Neutralmolekül führt zu der Annahme, dass auch Komplexmoleküle zwischen Ionen und Neutralmolekülen vorkommen. Diese Annahme hat eine grössere Wahrscheinlichkeit als die von Morgan und Kanolt, die den Zusammentritt zweier oder mehrerer gleichnamig elektrisch geladener Teilchen in einen Molekülverband voraussetzt. Eine Erklärung der Löslichkeitsbeeinflussung liefert diese Annahme jedoch nicht, da Komplexbildung zwischen Ion und Nichtelektrolyt eine Erhöhung der Löslichkeit, nicht aber ihre Herabsetzung bewirken müsste.

Von den Versuchen, die Phänomene der Löslichkeitsbeeinflussung aus einer Änderung des Binnendrucks, der insbesondere der „Natur des Mediums" Rechnung trägt, oder aus der chemischen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff zu erklären, führt demnach keiner zum Ziele; es bleibt also molekular-theoretisch zur Erklärung der Löslichkeitsbeeinflussung nur die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen übrig.

Die Löslichkeitsbeeinflussung als Phänomen konzentrierter Lösungen.

Die Gesetze „verdünnter" Lösungen ergeben sich durch die Voraussetzung, dass die Konzentration der gelösten Stoffe neben der des Lösungsmittels zu vernachlässigen ist, und eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen nicht stattfindet. Die eben gemachte Annahme führt also in das Gebiet konzentrierter Lösungen. Die theoretische Bearbeitung nichtverdünnter Lösungen ist von Jahn[2]) und Nernst[3]) ausgeführt[4]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **48,** 365 (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **35,** 1 (1900); **37,** 490 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **38,** 125 (1901).

[4]) Die Jahnschen Formeln haben inzwischen eine interessante Anwendung durch Hoffmann und Langbeck gefunden (Diese Zeitschr. **51,** 385. 1905).

Während Jahn seinen Entwicklungen Formeln von Planck[1]) zugrunde legt, verfährt Nernst nach Art der ursprünglichen Methode von Gibbs[2]), die Gesetze der Lösungen abzuleiten, indem er von einer Erweiterung des Henry-Daltonschen Gesetzes ausgeht.

Für die Löslichkeitsbeeinflussung zweier Stoffe leitet Nernst die Gleichungen ab:

$$\ln \frac{c_1}{c_1'} = \alpha_1 c_1' + \alpha_{12} c_2' - \alpha_1 c_1,$$

$$\ln \frac{c_2}{c_2'} = \alpha_2 c_2' + \alpha_{12} c_1' - \alpha_2 c_2;$$

hierin sind c_1 und c_2 die Löslichkeiten in reinem Wasser, c_1' und c_2' in einer Lösung, die beide Substanzen enthält. Die Koeffizienten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_{12}$ tragen der Wechselwirkung der Moleküle Rechnung, und zwar α_1 der des ersten Stoffes, α_2 der des zweiten Stoffes unter sich und α_{12} der Einwirkung der Moleküle des ersten auf die des zweiten Stoffes. Diese Gleichungen sind für zwei undissociierte Substanzen abgeleitet, entsprechende ergeben sich unschwer auch für Elektrolyte.

Rothmund[3]) hat auf thermodynamischem Wege für die Löslichkeitsbeeinflussung die Beziehung abgeleitet: $c_1' \ln \frac{c_1}{c_1'} = c_2' \ln \frac{c_2}{c_2'}$, diese ergibt sich, worauf Nernst aufmerksam macht, aus den Nernstschen Gleichungen, wenn man ihnen $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ setzt, d. h. die Gasgesetze für die einzelnen Komponenten als gültig ansieht, oder aber, wenn $(c_1' - c_1)$, bzw. $(c_2' - c_2)$ klein sind gegen c_1, bzw. c_2. Die Annahme, dass das erstere der Fall sei, hat Rothmund bei seiner Herleitung gemacht, die zweite Bedingung war bei den Versuchen von Rothmund und Wilsmore[4]) angenähert erfüllt. Die Versuche können also über die für die Theorie wichtige Frage, ob die Rothmundsche Annahme zulässig ist, keine Entscheidung bringen, sie lässt sich jedoch auf einem andern Wege treffen, der bereits von Nernst[5]) angedeutet ist.

Es ist oben gezeigt, dass die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten durch andere Nichtelektrolyte fast garnicht, durch schwache Elektrolyte wenig und durch starke Elektrolyte sehr weitgehend beeinflusst wird, so dass wesentlich den Ionen die Fähigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung zugeschrieben werden muss. Aus der Tabelle 2 ergibt sich ferner,

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik 1897, 213.
[2]) Thermodynamische Studien 1892, 195.
[3]) Z. f. Elektroch. 7, 675 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. 40, 611 (1902).
[5]) Diese Zeitschr. 38, 495 (1901).

dass die Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung, die in Lösungen von Nichtelektrolyten durch den Zusatz von Salzen hervorgerufen wird, unabhängig ist von der Natur wie von der Konzentration des Nichtelektrolyten. Es ist daher der Schluss zu ziehen, dass die Ionen ähnlich wie sie auf andere Nichtelektrolyte wirken, auch den Neutralteil beeinflussen, aus dem sie durch Dissociation entstanden sind. Die Rothmundsche Annahme, dass der Koeffizient α_1, der dieser Wechselwirkung Rechnung trägt, zu vernachlässigen sei, erscheint daher nicht berechtigt; es kann vielmehr ein Elektrolyt in solchen Konzentrationen, in denen er die Löslichkeit anderer Stoffe herabzusetzen vermag, dem Massenwirkungsgesetz nicht streng gehorchen.

Im Einklang hiermit steht die Tatsache, dass Nichtelektrolyte und schwache Elektrolyte, die den Gesetzen der verdünnten Lösungen weitgehend folgen, erst in sehr hohen Konzentrationen die Löslichkeit anderer schwach dissociierter Substanzen beeinflussen.

Zwecks eingehenderer Prüfung des eben ausgesprochenen Satzes ist der Nachweis zu führen, dass allgemein die Konzentration, bis zu welcher herab ein Stoff die Löslichkeit zu beeinflussen vermag, zugleich die obere Grenze der Gültigkeit der Gasgesetze für diesen Stoff darstellt, und dass zahlenmässig die Fähigkeit zur Löslichkeitsbeeinflussung mit dem Grade der Abweichung von den Gasgesetzen übereinstimmt. Die Grenzbestimmung ist wohl aus den Versuchen über die Löslichkeitsbeeinflussung möglich, hat sich aber aus Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen wegen der Ungenauigkeit des Versuchsmaterials bisher nicht bewerkstelligen lassen. Für Nichtelektrolyte und schwache Elektrolyte sind die Löslichkeitsbeeinflussungen und Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz so klein, dass man zu hoch konzentrierte Lösungen anwenden muss, um verwertbare Zahlen zu erhalten.

Da das Verhältnis der starken Elektrolyte zum Massenwirkungsgesetz noch nicht hinreichend geklärt ist, wie unten näher ausgeführt wird, so ist auch von hier aus ein exakter Beweis nicht auszuführen. Bei dem Versuch, aus dem bisher vorliegenden Zahlenmaterial die Abweichungen der einzelnen Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz auch nur angenähert festzustellen, ist man wesentlich auf Gefrierpunktsmessungen beschränkt, auch diese sind jedoch nicht genau genug, um eine Entscheidung zuzulassen. Geht man beispielsweise dem Unterschiede der sich zwischen Natrium- und Kaliumsalzen aus der Löslichkeitsbeeinflussung ergibt, auf dem Gebiete der Gefrierpunktsmessungen[1])

[1]) Vgl. hierzu **Bullerdieck**, Göttinger Dissert. 1903, und **Hausrath**, Göttinger Dissert. 1901.

nach, so findet man, dass die Konstante des Massenwirkungsgesetzes für Kaliumchlorid nach allen Autoren mit der Konzentration zunimmt, während sie für Natriumchlorid nach Jones und Hausrath im gleichen Masse wächst, nach Loomis, Abegg und Raoult dagegen mit steigender Konzentration abnimmt. Auch die grosse Differenz, die zwischen Säuren und Basen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Löslichkeit zu beeinflussen, besteht, lässt sich an der Hand von Gefrierpunktsmessungen zur Zeit nicht nachweisen. Nach den sehr zuverlässigen Versuchen von Hausrath[1]) wächst die Konstante für Kaliumhydroxyd ziemlich gleichmässig mit der Konzentration, während die von Salzsäure unter grossen Sprüngen zunimmt, so dass die Frage, welche von beiden schneller wächst, nicht entschieden werden kann (vgl. die Tabellen 16 und 17).

Tabelle 16.
HCl.

m	$\frac{t}{m}$	k
0·001994	3·658	0·084
0·003909	3·640	0·113
0·008500	3·68	0·77
0·01703	3·59	0·25

Tabelle 17.
KOH.

m	$\frac{t}{m}$	k
0·001054	3·436	0·00543
0·001950	3·520	0·0163
0·003519	3·607	0·0631
0·007702	3·595	0·121
0·01550	3·581	0·211

$m = \frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$,

$\frac{t}{m}$ = molekulare Gefrierpunktserniedrigung,

k = Konstante des Massenwirkungsgesetzes.

Der oben ausgesprochene Satz erlaubt, umgekehrt einige Schlüsse über die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz zu ziehen. Von Bullerdieck[2]) ist darauf hingewiesen, dass die bisher vorliegenden Messungen wegen ihrer Ungenauigkeit nicht dazu berechtigen, das Massenwirkungsgesetz für starke Elektrolyte überhaupt als ungültig anzusehen. Die Versuche, ihr Verhalten auch in sehr verdünnten Lösungen als durch Wechselwirkung der gelösten Moleküle bewirkt aufzufassen, sind fehlgeschlagen. Jahn[3]) und Goebel[4]) haben die Nernstschen[5]), bzw. Jahnschen[6]) Formeln, die oben erwähnt sind,

---

[1]) Göttinger Dissert. 1901. *W. H.*
[2]) Göttinger Dissert. 1903.
[3]) Diese Zeitschr. **41**, 257 (1902).
[4]) Diese Zeitschr. **42**, 59 (1903).
[5]) Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901).
[6]) Loc. cit.

in Gebieten grosser Verdünnung angewandt, ohne eine Bestätigung der Theorie zu finden, und die Versuche von Osaka[1]) lehren direkt, dass in sehr verdünnter Lösung eine gegenseitige Beeinflussung zwischen Ion und Nichtelektrolyt nicht stattfindet. Bullerdieck gibt eine Diskussion der Fehler, denen die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit, chemischen Löslichkeitsbeeinflussung und der elektromotorischen Kräfte von Konzentrations- und Diffusionsketten bisher unterliegen, und zieht aus ihr den Schluss, dass das Massenwirkungsgesetz für starke Elektrolyte bis zur Konzentration von etwa 0·2-norm. hinauf bisher zwar nicht bewiesen, aber auch nicht widerlegt sei. Dieser Satz wird in gewissem Sinne bestätigt durch eine neuerdings erschienene Abhandlung von Rothmund und Drucker[2]). Rothmund und Drucker gehen wie Bullerdieck von der Ansicht aus, dass in der Ungenauigkeit, der die Bestimmung des Dissociationsgrades unterliegt, der Grund für das abweichende Verhalten der starken Elektrolyte zu sehen ist. Mit Hilfe einer Methode, die den undissociierten Salzanteil direkt zu messen gestattet, scheint es ihnen gelungen, für die Pikrinsäure eine gute Konstanz der Grösse k des Massenwirkungsgesetzes bis zur Konzentration von 0·03-norm. hinauf zu erhalten, während Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen an demselben Elektrolyten einen mehr oder weniger regelmässigen Gang für k ergeben.

Es mag aus dem hier Angeführten geschlossen werden, dass dem Massenwirkungsgesetz in verdünnten Lösungen auch die starken Elektrolyte sich fügen, und dass nur die obere Grenze der Gültigkeit dieses Gesetzes für sie erheblich tiefer liegt als für Nichtelektrolyte, bzw. schwache Elektrolyte.

Einen genaueren Anhalt über die Grenzkonzentration gewinnt man nach dem oben hergeleiteten Satze aus den Versuchen über die Löslichkeitsbeeinflussung. Diese beträgt bei Elektrolytkonzentrationen unterhalb 0·05-norm. weniger als 1 % im Durchschnitt. Betrachtet man diese Konzentration als untere Grenze der Löslichkeitsbeeinflussung, so ist zu erwarten, dass sie sich auch als obere Grenze der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte erweist. Im einzelnen wird ihre Lage mit der Natur der Elektrolyte variieren, und auch hierüber geben die Löslichkeitsversuche Auskunft, so ist es beispielsweise zu erwarten, dass Ammoniumnitrat, dessen Fähigkeit zur Löslichkeitsbeeinflussung sehr gering ist, bis zu sehr hohen Konzentrationen

---

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 560 (1902). [2]) Diese Zeitschr. **46**, 827 (1903).

dem Massenwirkungsgesetz sich fügt, worüber vielleicht sehr exakte Gefrierpunktsmessungen Auskunft geben.

Im Einklang hiermit stehen die Ergebnisse meiner Versuche über die Löslichkeitsbeeinflussung der Pikrinsäure durch Nichtelektrolyte. In solchen Konzentrationen, in denen das Massenwirkungsgesetz für die Pikrinsäure gilt, vermag sie auch nicht die Löslichkeit von Nichtelektrolyten zu beeinflussen.

Die Einwirkung starker Elektrolyte auf die Löslichkeit der Pikrinsäure hat sich nach Tabelle 12 grösser ergeben, als der Einfluss derselben Elektrolyte auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten im Mittel beträgt. Es ist hieraus gefolgert, dass den Ionen der Pikrinsäure noch ein besonderer Einfluss zukommt. Durch die Verallgemeinerung dieses Schlusses wird sich der oben ausgesprochene Zusammenhang zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Massenwirkungsgesetz noch in etwas modifizieren. Aussicht auf Scheidung des Einflusses, den Neutralteil und Ionen erfahren, bietet sich hier erst dann, wenn die Dissociationsgrade genau bekannt sind, und eine allgemeinerer Anwendung fähige Methode es erlaubt, den undissociierten Anteil und die Ionenkonzentration exakt getrennt zu messen. Leitfähigkeitsmessungen, die bereits für Lösungen eines Stoffes versagen, sind für diesen Zweck zurzeit nicht anwendbar.

Als Phänomen konzentrierter Lösungen wird sich das Problem der Löslichkeitsbeeinflussung erst dann befriedigend bearbeiten lassen, wenn die exakten Gesetze der Ionen in verdünnten Lösungen experimentell aufgeklärt sind.

Zusammenfassung.

1. Die Arbeit enthält eine kritische Übersicht der Resultate, die die bisher ausgeführten Versuche über Löslichkeitsbeeinflussung ergeben. Es wird der Nachweis geführt, dass Nichtelektrolyte die Löslichkeit nicht merklich beeinflussen.

2. Versuche über die Löslichkeitsbeeinflussung der Pikrinsäure ergeben:

a. Elektrolyte erniedrigen die Löslichkeit der Pikrinsäure. Werden die Salze nach der Stärke ihrer Einwirkung geordnet, so ergibt sich eine Reihenfolge, die hinsichtlich der Anionen die gleiche, hinsichtlich der Kationen eine etwas andere ist, als für die Einwirkung der Salze auf Nichtelektrolyte bisher in der Regel beobachtet ist.

b. Die Grösse des Effekts ist grösser als bei der Löslichkeitsbeeinflussung zwischen Elektrolyt und Nichtelektrolyt, so dass den Ionen ein spezieller Einfluss zugeschrieben werden muss.

c. Eine Löslichkeitsbeeinflussung der Pikrinsäure durcht Nichtelektrolyte findet kaum statt.

3. Eine Erklärung der Phänomene der Löslichkeitsbeeinflussung
a. an der Hand der Binnendrucktheorie,
b. durch die Theorie der Wasseraddition,
c. durch die Annahme der Bildung von Komplexionen
ist nicht möglich.

4. Die Löslichkeitsbeeinflussung muss daher auf einer Wechselwirkung der gelösten Stoffe unter sich beruhen; da Nichtelektrolyte untereinander nicht aussalzend wirken, ist die Fähigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung wesentlich den Ionen zuzuschreiben. Der Koeffizient α_1 der Nernstschen Formeln für konzentrierte Lösungen verschwindet für einen Elektrolyten nicht, solange er die Löslichkeit beeinflusst. Die Gasgesetze können für ihn dort nicht mehr gelten, wo Löslichkeitsbeeinflussung stattfindet. Als obere Grenze für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes z. B. bis auf 1 % Genauigkeit kann für starke Elektrolyte der Wert 0·05-norm. im Durchschnitt angenommen werden.

Herrn Professor Nernst, meinem hochverehrten Lehrer, spreche ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete, fördernde Interesse, das er mir bei ihrer Ausführung bewiesen hat, meinen aufrichtigen Dank aus.

Versuche über das chemische Verhalten von Argon und Helium.

Von

W. Ternent Cooke, D. Sc.[1])

(Der Royal Society vorgelegt von Sir William Ramsay.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Geschichtliches und Einleitung.

Die Entdecker des Argons, Rayleigh und Ramsay, haben gezeigt[2]), dass dieses Gas sich mit keinem andern Element verbindet, selbst wenn man es sehr energischen chemischen Eingriffen unterwirft. Später zeigten auch Collie und Ramsay[3]), dass Helium sich in bezug auf chemische Indifferenz dem Argon gleich verhält.

Moissan[4]) sowohl wie Berthelot[5]) machten Versuche mit Argon, doch gelang ihnen beiden nicht, den wirklichen Nachweis dafür zu erbringen, dass das Argon eine chemische Verbindung einzugehen vermag.

Es ist bisher immer die Annahme gemacht worden, dass, falls überhaupt eine Vereinigung von Argon oder Helium mit irgend einem andern Element statthat, die Reaktion jedenfalls ausgesprochen endotherm verlaufen wird. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass man dem System einen möglichst grossen Energieüberschuss einzuverleiben suchte.

Da eine ausreichende Menge von beiden Gasen zur Verfügung stand, erschien es wünschenswert, weitere Versuche über das chemische Verhalten von Argon und Helium anzustellen, und zwar bei höhern Temperaturen zu arbeiten, als bislang im allgemeinen zur Anwendung gekommen waren. Weiter bestand der Wunsch, nach Möglichkeit auch von nur teilweiser Verbindung Kenntnis zu erlangen. Zu diesem Zwecke wurden Dampfdichtebestimmungen verschiedener Elemente in den beiden Gasen bei Temperaturen zwischen 1200 und 1300° ausgeführt.

Wenn ein bekanntes Gewicht eines Stoffes in einem gegebenen Volumen eines Gases verdampft wird, das gegen den Stoff chemisch

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Phil. Trans. A., 1895, 231. [3]) Proceed. Roy. Soc. **60**, 53.

[4]) Compt. rend. **120**, 966.

[5]) Compt. rend. **120**, 581 und 1316; **129**, 71. 378.

indifferent ist, so können wir die Dampfdichte berechnen, wenn wir Endtemperatur und Enddruck des Gasgemisches kennen. Wenn jedoch im Gegensatz hierzu der verdampfte Stoff sich völlig verbindet, so wird die entstehende Verbindung im allgemeinen eine grössere Dichte besitzen, als der Dampf des Stoffes.

Hohe Werte für die Dichte lassen sich also als Anzeichen chemischer Verbindung ansehen, selbst wenn die Bindung nur teilweise statthat. — Die Methodik dieser Arbeit besteht darin, Werte für die Dichten verschiedener Elemente in indifferenten Gasen festzustellen, und diese Werte mit solchen in Vergleich zu bringen, die mit dem gleichen Apparat unter Verwendung von Argon oder Helium als Gase gefunden worden waren. Hohe Werte für die Dichten wurden als Beweis des Auftretens chemischer Bindung angesehen[1]).

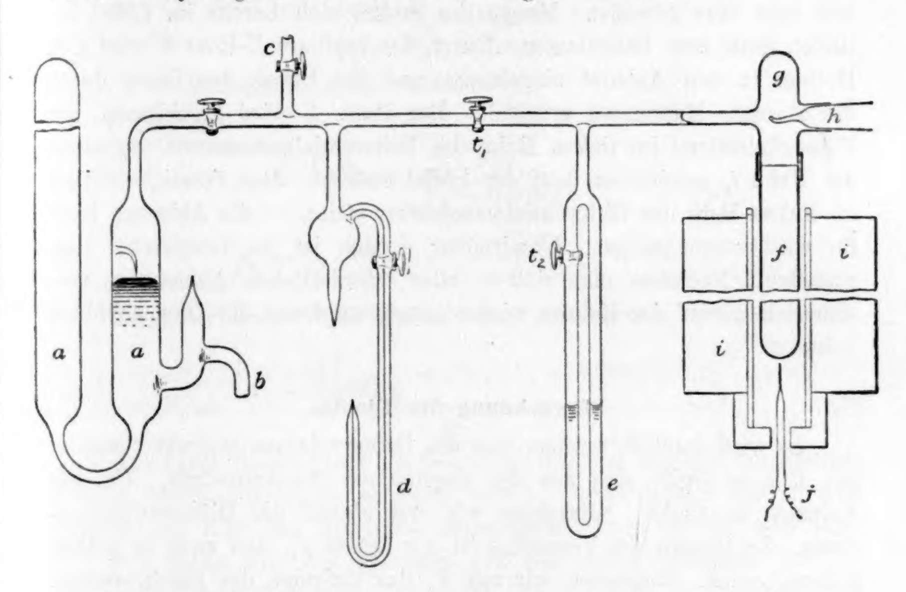
---

[1]) Anmerkung von Sir *William Ramsay*. Es ist von jeher seit der Entdeckung des Argons die Beobachtung gemacht worden, dass Metalle, wie Platin, Magnesium und Aluminium — die als negative Elektroden im Plückerschen Rohr benutzt wurden —, bei niedrigen Drucken im Argon sehr viel leichter zerstäubten, als in Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff. Nach der Entdeckung der andern edlen Gase gehörte diese Beobachtung zu den täglichen Geschehnissen. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung lässt sich in der Annahme finden, dass die dem Gase in seiner Berührungsfläche mit der Elektrode einverleibte Energie so gross ist, eine chemische Verbindung der beiden an dieser Stelle zu bedingen. Bei der Entfernung aber von der Elektrode — kann man sich vorstellen — wird die angenommene endotherme Verbindung dissociieren, das Gas wird frei werden, wobei gleichzeitig ein Absetzen des Metalls an den Rohrwänden statthat. Entsprechende Versuche mit Zink, Kadmium, Antimon und Quecksilber haben ergeben, dass auch sie als Kathode in einer Atmosphäre von einem dieser Gase viel leichter flüchtig werden als in Stickstoff oder Wasserstoff. Weiter ist schon oft die Beobachtung gemacht worden, dass beim Füllen eines Vakuumrohres mit einem indifferenten Gase — bei dieser Operation ist das Gas mit Quecksilber in Berührung gewesen — das Spektrum des Quecksilbers im Vakuumrohr ausgiebiger zu sehen war, als wenn man zweiatomige Gase der gleichen Behandlung unterwirft. Diese Tatsachen geben einen vorläufigen Hinweis darauf, dass in begrenztem Umfang chemische Verbindung zwischen Metallen und den indifferenten Gasen statthat.

Weiter wurde bei der Wiederholung von Berthelots Versuch, Argon und Helium in Berührung mit Benzoldampf und Quecksilber der stillen Entladung auszusetzen, beobachtet, dass so lange, als Stickstoff zugegen war, das Aufleuchten in dem ringförmigen Raum zwischen den Elektroden die gewöhnliche hellviolette Färbung hatte; sobald aber aller Stickstoff gebunden war, leuchtete das Rohr hellgrün auf. Die Untersuchung mit dem Spektroskop liess nur die Quecksilberlinien erkennen. Dies bedeutet wieder einen Hinweis darauf, dass Energieaufnahme Verbindung zwischen dem edlen Gas und Quecksilber bedingt, wobei eine Verbindung entsteht, die flüchtiger ist als Quecksilber, sich aber fast unmittelbar nach der Bildung wieder zersetzt.

Der Apparat.

Die Hitze wurde mittels eines elektrischen Widerstandofens erzeugt. Die Temperaturen wurden durch ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium bestimmt, das nach der Fixpunktmethodik kalibriert worden war. Der Hauptteil des Apparats — der im wesentlichen dem von Viktor Meyer gleicht — ist aus der Figur ersichtlich.



In dieser Abbildung sind:

a ein Manometer für konstantes Volumen, das bei *b* mit einem beweglichen Quecksilberbehälter verbunden ist. Das Rohr bei *c* führt zu einer Töplerschen Pumpe.

d ist ein kapillares U-Rohr, das zum Einbringen von Gas in den Apparat dient.

e ist ein Differentialmanometer.

f ist ein Quarzglasrohr (25 cm lang, 12 mm lichte Weite und etwa 1·5 mm Wandstärke); 15—16 cm seiner Länge stecken im Ofen.

g ist ein gläsernes Kopfstück, das mit dem Quarzglasrohr durch dicken Gummischlauch verbunden war. Diese Gummiverbindung ward von Quecksilber umgeben.

h ist ein gut eingeschliffener Glasstopfen. Am einen Ende ist er zu einer Art Löffel ausgebildet. Er dient dazu, den Stoff bis zum Einwerfen ins Quarzglasrohr aufzunehmen.

i ist ein elektrischer Widerstandsofen.

j ist ein Thermoelement.
t_1 und t_2 sind Hähne.

Arbeitsmethodik.

Voraussetzungen zur Arbeit sind, dass alle Luft aus dem Apparat herausgepumpt ist, dass die Temperatur im Ofen ausreichend hoch ist, und dass eine gewogene Menge des Stoffes sich bereits im Löffel befindet, fertig zum Fallenlassen. Durch das kapillare U-Rohr d wird z. B. Helium in den Apparat eingelassen und der Druck des Gases durch das absolute Manometer ermittelt. Der Hahn t_1 wird geschlossen, der Flüssigkeitsstand im linken Rohr des Differentialmanometers abgelesen, der Hahn t_2 geschlossen und der Löffel entleert. Der Flüssigkeitsstand im linken Rohr des Differentialmanometers steigt, — die Ablesung hierfür wird vorgenommen. Unmittelbar danach ist die Temperatur festzustellen. Nachdem man sich so aller erforderlichen Ablesungen versichert hat, wird das Helium wieder ausgepumpt und der Ofen abkühlen gelassen.

Berechnung der Dichte.

Es wird deutlich werden, dass das Dampfvolumen indirekt bestimmt ist; d. h. es ergibt sich aus der abgelesenen Druckzunahme. Um das Volumen zu finden, betrachten wir erst einmal das Differentialmanometer. Zu Beginn des Versuches ist der Druck p_1, und zwar in beiden Röhren gleich. Benennen wir mit V_1 das Volumen des geschlossenen, mit V_2 dasjenige des offenen Schenkels. Wenn der Stoff verdampft, ist die Änderung des Flüssigkeitsstandes in beiden Schenkeln die gleiche. Das Volumen des geschlossenen Rohres wird zu V_3 und der Druck zu p_3, wobei:

$$p_3 = p_1 \frac{V_1}{V_3}.$$

Im offenen Rohr wird der Druck p_4 und das Volumen V_4. Nun ist:

$$p_4 = p_3 + 2h,$$

worin h die Verschiebung des Flüssigkeitsstandes ausdrückt (angenommen Quecksilber). Wenn nun die Masse des gasförmigen Inhaltes im offenen Rohr konstant geblieben wäre, so würde sie unter dem Drucke p_4 ein Volumen von:

$$\frac{V_2 p_1}{p_4}$$

anstatt von V_4 eingenommen haben. Das Dampfvolumen bei diesem Drucke ist deshalb:

$$V_4 - \frac{V_2 p_1}{p_4}.$$

Rechnen wir auf den Druck p_1 um, so haben wir für das Dampfvolumen V_v:

$$V_v = \frac{p_4 V_4}{p_1} - V_2. \tag{A}$$

Durch Wägen des zwischen zwei beliebigen Punkten im Manometerrohr enthaltenen Quecksilbers wurde festgestellt, dass jeder Millimeter Länge einem Volumen von 0·0093 ccm entsprach. Hieraus folgt:

$$V_3 = V_1 - 0{\cdot}0093\,h,$$
$$V_4 = V_2 + 0{\cdot}0093\,h,$$

worin h in Millimetern auszudrücken ist.

Weiter ist:

$$p_3 = \frac{V_1 p_1}{V_3} = \frac{V_1 p_1}{V_1 - 0{\cdot}0093\,h}$$

und:

$$p_4 = p_3 + 2h = \frac{V_1 p_1}{V_1 - 0{\cdot}0093\,h} + 2h.$$

Wenn wir diese Werte in Gleichung (A) einsetzen, so erhalten wir:

$$V_v = \frac{\left[\frac{V_1 p_1}{V_1 - 0{\cdot}0093\,h} + 2h\right][V_2 + 0{\cdot}0093 h]}{p_1} - V_2. \tag{B}$$

V_1 wurde durch Bestimmung des Gewichtes der zum Anfüllen des Raumes nötigen Quecksilbermenge gefunden und V_2 durch Messen der in dem betreffenden Teile des Apparates enthaltenen Menge an trockener Luft.

Wir haben nun das Volumen des von einem bekannten Gewicht des Stoffes entwickelten Dampfes. Dieses Volumen ist festgelegt für einen Druck p und eine Temperatur t^0. Die Dampfdichte für $H = 1$ wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$D = \frac{760 \,.\, 1000}{0{\cdot}0899 \,.\, 273} \cdot \frac{g(t + 273)}{V_v p_1}, \tag{C}$$

in der g das Gewicht des Stoffes in Grammen und 0·0899 g das Gewicht von einem Liter Wasserstoff unter Normalbedingungen ist.

Als der Apparat dazu benutzt wurde, die Dampfdichte von Zink in Stickstoff zu bestimmen, waren die gefundenen Werte drei- bis viermal zu gross. Fehler in dieser Richtung waren zu erwarten, da die relativen Dimensionen der verschiedenen Teile des Apparates ungeeignet für die Erlangung absoluter Werte waren. Das Volumen des erhitzten Teiles sollte viele Male grösser als das des kühlen sein, während im vorliegenden Falle nur etwa der dritte Teil des Volumens (soviel, wie das Volumen des offenen Rohres am Differentialmanometer ausmacht) sich auf höchster Temperatur befand. Weiterhin findet bei hohen Tempera-

turen Diffundieren und Mischen sehr schnell statt. Da aber in dem vorliegenden Falle nur Differentialergebnisse von nöten sind, so wurden vergleichbare Zahlen dadurch erhalten, dass man die Dichte des betreffenden Stoffes in irgend welchen indifferenten Gasen und dann noch in Argon und Helium bestimmte. Aus Bequemlichkeitsgründen wurden die Zahlen auf absolute Werte umgerechnet.

Der Reduktionsfaktor wurde durch Kalibrieren des Apparates gewonnen, indem als Norm das Mittel der für Zink in Stickstoffatmosphäre gefundenen Werte angenommen wurde. Das Mittel von fünf Bestimmungen war 111. Wenn man diesen Wert mit 0·293 multipliziert, erhält man 32·5, die Dampfdichte von Zink für Wasserstoff als Einheit[1]). Hiernach wurden die Dampfdichten, um sie auf absolute Werte zu reduzieren, mit 0·293 multipliziert.

Noch eine weitere Tatsache will erwogen sein. In einem leichten Gase, wie Helium, ist die Diffusion viel rascher als in Argon oder Stickstoff, und leicht erhält man im leichtern Gase höhere Werte für die Dichte. Um einen gerechtern Vergleich möglich zu machen, wurde eine Reihe von Bestimmungen in Wasserstoff gemacht, wenn die Natur des Stoffes es erlaubte. Nunmehr wurden bei der Anstellung von Vergleichen in Argon bestimmte Werte mit in Stickstoff gefundenen verglichen in Helium geltende mit in Wasserstoff bestimmten.

Verwendetes Material.

Das Argon und das Helium wurden sorgfältig in üblicher Weise durch Leiten über erhitzte Kalk- und Magnesiummischung und über heisses Kupferoxyd gereinigt. Die spektroskopische Prüfung ergab, dass beide Gase praktisch rein waren — nur eine Spur Wasserstoff war zugegen.

Es wurde „atmosphärischer“ Stickstoff verwandt; hergestellt wurde er durch Verbrennen von Phosphor in trockener Luft, worauf schliesslich im zurückgebliebenen Stickstoff ein Teil des Phosphors sublimiert wurde.

Wasserstoff wurde aus elektrolytischem Zink und reiner Schwefelsäure gewonnen.

Alle Gase wurden sorgfältig durch Leiten über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Von den Stoffen, deren Dampfdichten benötigt wurden, nahm man gewöhnliche Präparate, wobei man die reinsten aussuchte von denen, die gerade vorhanden waren.

---

[1]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3295.

Die zur Verwendung gelangten Stoffe waren:

Zink,
Kadmium,
Quecksilber,
Schwefel,
Selen,
Arsen.

Die Anzahl der Elemente, die benutzbar waren, war beschränkt. Die erreichbaren Temperaturen waren nicht hoch genug, um schwere Metalle, wie Blei oder Zinn, zu verdampfen. Antimon, Wismut und Tellur beginnen gerade zu verdampfen[1].

Wismut greift übrigens Quarz schwach an. Phosphor bot experimentelle Schwierigkeiten, die nicht zu überwinden waren. Die Verwendung von Kalium, Calcium und Magnesium usw. blieb gleich ausser Betracht, weil heisser Quarz von ihnen sofort angegriffen wird. — Die Gestaltung des Apparats ermöglichte die Benutzung sehr kleiner Stoffmengen. Weniger als 3 Milligramm reichten aus. Die Wägungen wurden nach der Methode der Schwingungen angestellt. Die Gewichte wurden auf 0·01 Milligramm berechnet und sind innerhalb 2 % genau.

Ergebnisse.

Gewicht in mg	Temperatur	Gefund. Dichte	Korrig. Dichte
	1. Zink in Stickstoff (norm.)		
1·54	1270	117·1	—
1·25	1284	106·5	—
1·09	1271	107·8	—
1·45	1308	110·7	—
1·54	1294	112·8	—
		111·0	32·5
	2. Zink in Argon.		
1·51	1285	130·0	38·1
1·63	1299	132·0	38·7
1·33	1278	119·0	34·9
1·63	1278	111·0	32·5
2·28	1268	130·0	38·1
		124·5	36·4
	3. Zink in Wasserstoff.		
1·13	1250	114·2	33·4
1·27	1280	107·3	31·4
1·82	1310	118·2	34·6
1·77	1268	132·2	39·6
1·67	1276	123·6	36·2
2·15	1276	148·0	44·3
		124·4	36·4

[1]) Vergl. Biltz und Meyer, Diese Zeitschr. 4, 259. 263 (1889).

Gewicht in mg	Temperatur	Gefund. Dichte	Korrig. Dichte
4. Zink in Helium.			
1·37	1284	125·8	36·9
1·46	1280	121·0	35·4
1·46	1277	129·0	37·8
1·63	1267	120·1	35·2
1·53	1283	114·5	33·5
		122·1	35·8
5. Kadmium in Stickstoff.			
1·93	1281	191·2	56·0
1·23	1275	183·8	53·8
2·16	1196	198·4	58·1
		191·1	56·0
6. Kadmium in Argon.			
1·64	1292	189·8	55·6
2·04	1289	186·6	54·7
2·6	1237	178·2	52·2
		184·86	54·2
7. Kadmium in Wasserstoff.			
1·81	1260	169·1	49·5
2·1	1252	180·9	53·0
1·97	1234	162·1	47·5
		170·7	49·9
8. Kadmium in Helium.			
1·68	1288	192·7	56·5
1·77	1273	198·9	58·3
2·16	1260	184·8	54·1
2·07	1266	189·8	55·6
		191·5	56·1
9. Quecksilber in Stickstoff.			
2·81	1291	370·55	108·67
2·41	1265	389·95	114·26
2·38	1190	312·36	91·52
2·35	1288	335·46	98·16
		352·1	103·2
10. Quecksilber in Argon.			
1·86	1308	409·9	120·1
2·4	1287	324·4	95·0
2·04	1287	482·3	141·3
2·49	1300	358·0	104·9
		393·6	115·3
11. Quecksilber in Wasserstoff.			
1·73	1266	380·1	111·4
2·35	1278	340·9	99·9
		360·5	105·6

Gewicht in mg	Temperatur	Gefund. Dichte	Korrig. Dichte
	12. Quecksilber in Helium.		
2·07	1286	356·7	104·5
2·07	1284	352·4	103·2
3·02	1244	371·6	108·9
2·45	1278	335·9	98·4
4·25	1246	384·4	112·6
1·945	1282	463·7	135·9
		377·5	110·6
	13. Arsen in Stickstoff.		
1·82	1286	332·15	97·3
2·41	1280	281·1	82·4
2·205	1271	362·95	106·3
1·71	1295	298·7	87·5
3·02	1203	425·4	124·6
		340·1	99·65
	14. Arsen in Argon.		
1·92	1263	341·43	100·0
1·88	1291	325·77	95·5
		333·6	97·7
	15. Arsen in Helium.		
1·96	1288	343·0	100·5
1·92	1183	322·7	94·5
2·215	1202	350·2	102·6
2·32	1261	339·4	99·4
		338·3	99·1
	16. Schwefel in Stickstoff.		
1·57	1292	101·8	29·8
1·4	1230	101·5	29·7
1·81	1291	160·7	47·1
2·2	1246	106·7	31·2
		117·7	34·5
	17. Schwefel in Argon.		
1·44	1303	114·9	33·7
1·3	1286	114·2	33·4
		114·5	33·55
	18. Schwefel in Helium.		
1·4	1276	107·6	31·5
1·236	1284	102·7	30·1
1·41	1244	104·9	30·8
1·52	1300	113·6	33·3
1·68	1250	146·3	42·9
		115·0	33·7

Gewicht in mg	Temperatur	Gefund. Dichte	Korrig. Dichte
	19. Selen in Stickstoff.		
1·92	1277	227·6	66·7
2·49	1249	239·6	70·2
1·925	1273	230·6	67·6
		232·6	68·1
	20. Selen in Argon.		
1·63	1275	245·3	71·9
2·1	1278	252·3	73·9
1·88	1288	227·4	66·6
		241·7	70·8
	21. Selen in Helium.		
2·01	1302	275·1	80·6
2·1	1286	209·0	60·3
2·25	1280	251·4	73·6
		245·2	71·8

Diskussion der Ergebnisse.

Wenn wir die Elemente gesondert nehmen und ihre Dichten in Argon mit denen in Stickstoff vergleichen, ferner die Dichten in Helium mit denen in Wasserstoff, — so wird deutlich werden, dass eine ausgesprochene Tendenz zur Verbindung zwischen Zink und Argon besteht, da die Dichte des Zinks im Argon 12 % höher ist, als im Stickstoff. Zur Verbindung mit Helium besteht beim Zink keinerlei Tendenz.

Kadmium und Argon zeigen keine Tendenz zur Verbindung, doch ist die Dichte des Kadmiums in Helium 12·4 % höher als in Wasserstoff.

Die Werte für Quecksilber sind sehr unregelmässig. Diese Unregelmässigkeit ist wesentlich durch die Tatsache begründet, dass das sehr kleine Quecksilbertröpfchen vor dem Einschütten in den Löffel dem Vakuum und einer Temperatur, bei der Schwefel schmilzt, einige Zeit ausgesetzt ist. Unter diesen Umständen erleidet es zweifellos eine Gewichtseinbusse. Die Mittelwerte zeigen, dass das Metall Neigung besitzt, sich mit Argon und Helium zu verbinden.

Für die Fälle des Arsens, Schwefels und Selens liessen sich natürlich keine Werte in Wasserstoff bestimmen, da ja beim Versuch chemische Verbindung statthaben würde. — Arsen und Schwefel zeigen keine Neigung, sich mit einem der Gase zu verbinden, während Selen eine ganz geringe Neigung zur Verbindung mit beiden erkennen lässt.

Ich fühle mich gedrängt, Herrn Prof. William Ramsay meinen besten Dank auszusprechen. Von ihm stammt die Anregung zu dieser Untersuchung. Er stellte mir ferner das für die Versuche benötigte Argon und Helium zur Verfügung und stand mir auch sonst bei der Arbeit mit Rat und Tat zur Seite.

Die magneto-optische Messung des Zustandes von Benzolderivaten.

Von

Hugo Kauffmann.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die erste und wichtigste Aufgabe der modernen Benzoltheorie ist die Erforschung und Charakterisierung der Zustände des Benzolradikals. Je nach der Natur eines vorliegenden Benzolderivates hat dieses Radikal gänzlich veränderte Eigenschaften, die zuerst erkannt und hierauf klassifiziert werden müssen. In dem Begriffe des Zustandes ist alles das enthalten, was sich auf die wechselfähigen Eigenschaften des Radikals bezieht.

Der Zustand offenbart sich sowohl durch chemische, wie durch physikalische Verhältnisse. Auf den ersten Anblick scheinen rein chemische Beobachtungen am meisten berufen, Einblicke zu gewähren; nur so wird es begreiflich, dass die bedeutendsten Forscher das Benzolproblem seit seinem Bestehen immer wieder auf diesem Wege zu lösen suchten. Keiner dieser Wege hat bis jetzt zum Ziele geführt und wird auch, soweit sie zu übersehen sind, nicht dazu führen. Zunächst kranken weitaus die Mehrzahl der Untersuchungen daran, dass sie vorzugsweise nur die präparative Seite der Frage behandeln. Über den eigentlichen Verlauf einer sich auf das Benzolradikal erstreckenden Reaktion wissen wir soviel wie nichts; wir können höchstens meist recht unsichere Vermutungen aufstellen, ob und welche Zwischenprodukte entstehen, oder ob die aromatische Verbindung in einer Pseudoform reagiert; so ist, um nur ein Beispiel zu nennen, der Vorgang der Nitrierung selbst im einfachsten Fall noch unaufgeklärt. Alle unsere chemischen Kenntnisse über das Benzolradikal sind daher kaum mehr als von qualitativer Art und lassen sich im wesentlichen kurz dahin zusammenfassen, dass das Radikal in Anilinen und Phenolen am leichtesten, in Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten beträchtlich weniger und in Carbonsäuren und Nitroverbindungen am geringsten zu Reaktionen geeignet ist.

Geeigneter zur Charakterisierung sind physikalische Erscheinungen, insbesondere einige solche, welche erst in der neuesten Zeit entweder entdeckt oder doch wenigstens eingehender verfolgt worden sind. Das Studium dieser Erscheinungen hat ergeben[1]: einmal, dass, wie vorauszusehen war, jedes Benzolderivat seinen eigenen Zustand hat, also die Zustände in unbeschränkter Anzahl und in unbegrenzter Mannigfaltigkeit möglich sind, und ferner, dass Annäherungen an gewisse ideale Grenzzustände auftreten, zwischen welchen die gewöhnlichen Zustände gelegen sind und allmähliche Abstufungen bilden. Hauptsächlich einer dieser Grenzzustände tritt uns scharf umrissen entgegen, und zwar deswegen, weil eine Reihe Eigenschaften für ihn maximale Werte aufweisen. Diesen Grenzzustand nannte ich ursprünglich X-Zustand; seitdem mir der Nachweis gelang, dass, wünscht man strukturchemische Anschauungen zu benutzen, er durch die Dewarsche Benzolformel auszudrücken wäre, bezeichne ich ihn als D-Zustand[2]. Sehr ausgeprägt zeigt er sich beispielsweise im Dimethyl-p-phenylendiamin und Diäthylanilin. Zu seiner Kennzeichnung führe ich folgende Merkmale, die er einem Benzolderivat verleiht, an:

1. Maximum der Reaktionsfähigkeit,
2. Maximum der Fähigkeit, durch Oxydation in ein Chinon oder Chinoid überzugehen,
3. Maximum des Vermögens, violett zu lumineszieren. Für den Dampf nachweisbar mit Hilfe von Teslaströmen[3],
4. Maximum der magneto-optischen Anomalie.

Der Zweck der im nachstehenden beschriebenen Arbeit ist, die Methoden zur Ermittlung des D-Zustandes zu vereinfachen und auszugestalten. Wir können nämlich für violettfluoreszierende Verbindungen eine einfache theoretische Überlegung anstellen, deren Schlussfolgerung experimentell geprüft werden kann. Violett fluoreszierende Verbindungen weisen alle Merkmale der Stoffe mit im D-Zustand befindlichen Benzolradikalen auf. Die grosse Reaktionsfähigkeit und grosse Prädisposition zur Chinonbildung dieser Verbindungen ist längst bekannt, ja, bei manchen, wie etwa bei vielen Aminen des Naphtalins, ist sie so enorm, dass die Substanz nur schwer und auch nicht dauernd in reinem Zustande herstellbar ist. Dass ihre Dämpfe durch elektrische Schwingungen oder Teslaströme zur violetten Lumineszenz anregbar sind, ist zum Teil von

---

[1] H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1725; **34**, 682; **35**, 368. Ein Überblick findet sich Chemische Zeitschr. **4**, 289 und 313 (1905).

[2] Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3668 (1902).

[3] Diese Zeitschr. **26**, 719 (1898); **28**, 688 (1899).

E. Wiedemann und G. Schmidt[1]), zum Teil von mir selbst gezeigt worden[2]). Dieses alles zusammengefasst, berechtigt zum Ausspruch: Die Benzolradikale der violett fluoreszierenden Verbindungen sind im *D*-Zustande. Je mehr also die Fluoreszenzfarbe eines fluoreszenzfähigen Benzolderivates von Violett abweicht, desto weiter ist es vom *D*-Zustande entfernt. In der Fluoreszenzfarbe haben wir also das einfachste Mittel, auf den Zustand des Benzolradikals zu schliessen.

Ist dieser Satz richtig, so muss auch die vierte der Bedingungen zutreffen, d. h. violett fluoreszierende Verbindungen müssen hohe Werte der magneto-optischen Anomalie ergeben. Ich habe diese Prüfung an einer Reihe von Stoffen ausgeführt unter Assistenz der Herren Dr. Beisswenger und Dipl. ing. Ad. Grombach. Die Messungen haben noch einige andere wichtige Ergebnisse geliefert, deren Bedeutung ebenfalls dargelegt werden soll. Zuvor möchte ich aber an den von W. H. Perkin ermittelten Zahlen[3]) zeigen, dass die von ihm untersuchten, violett fluoreszierenden Stoffe in der Tat stark magneto-optisch anomal sind.

	Magnetische Molekularrotation		Anomalie
	Beobachtet	Berechnet	
Diphenyl	25·304	22·060	3·244
Stilben	33·143	25·218	7·925
Phenanthren	36·959	29·760	7·199
α-Naphtylamin	37·478	26·096	11·382
β-Naphtylamin	35·700	26·096	9·604
Dimethyl-α-naphtylamin	35·994	28·142	7·852
Dimethyl-β-naphtylamin	47·377	28·142	19·235

Sämtliche Substanzen besitzen die Fähigkeit, violett zu fluoreszieren, die beiden ersten allerdings nur äusserst schwach, die vier letztern dagegen sehr stark. Sie enthalten alle zwei oder drei Benzolkerne; die Anomalie bezieht sich stets auf alle Kerne zusammen, da man nicht angeben kann, wieviel von ihr auf jeden einzelnen entfällt.

Die Apparate.

Zur Berechnung der magneto-optischen Anomalie ist die Kenntnis der magnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes vonnöten. Den zur Ermittlung dieser Drehung dienenden Apparat, der zur vollen Zufriedenheit ausfiel, liess ich von der Firma Hartmann & Braun verfertigen, die dazu nötigen optischen Teile lieferte die Firma Schmidt

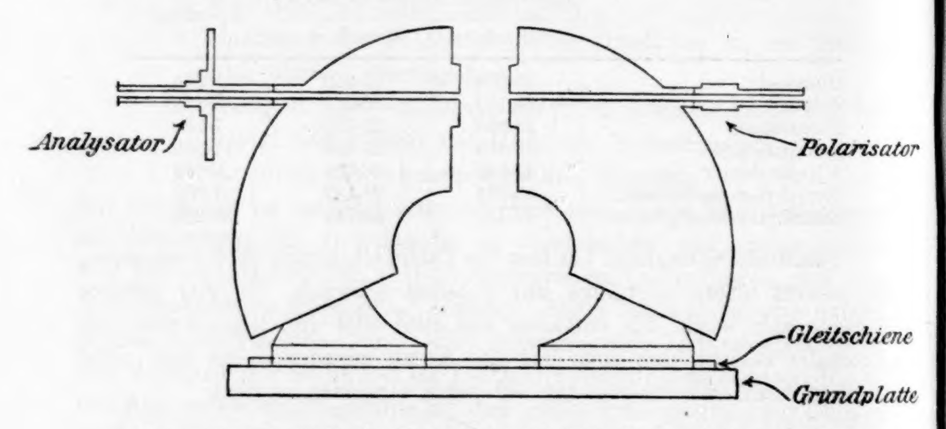
[1]) Für stark verdünnte Dämpfe: Wied. Ann. **56**, 18 (1895).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2941 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **21**, 451 und 561 (1896).

& Haensch. Herr W. H. Perkin, der schon länger im Besitze eines solchen Apparates ist, gab mir bereitwilligst verschiedene wertvolle Anleitungen und Fingerzeige, die mir bei Ausführung der Versuche von grossem Nutzen waren, und für welche ich auch hier nochmals meinen Dank aussprechen möchte.

Das magnetische Feld des Apparates wird mit Hilfe eines grossen Halbringelektromagneten nach H. du Bois erzeugt. Die Polschuhe werden gebildet von kreisförmigen vertikalen, sich parallel gegenüberstehenden Flächen, in welchen die Eisenkerne der beiden bogenförmigen Magnetschenkel endigen. Die Schenkel, welche horizontale, zum Polschuh senkrechte Durchbohrungen von 17 mm Durchmesser besitzen, können auf der das Joch bildenden Eisengrundplatte verstellt und fest verschraubt werden. Eine Gleitschiene auf der Grundplatte sorgt dafür, dass die beiden Bohrungen sich leicht und genau aufeinander zentrieren lassen. Die Bewicklung der Holme hat einen Widerstand von 3·2 Ohm. Das Gewicht des gesamten elektromagnetischen Apparates (vgl. Figur) beträgt ungefähr 150 kg.



Die optischen Teile, nämlich der Polarisator und der Analysator, sind je mit einem ausgehöhlten Stahlkonus versehen, der genau in das äussere Ende der Durchbohrungen passt und in diese eingesteckt wird. Der Polarisator ist dreiteilig hergestellt, der Analysator trägt den mit Nonius versehenen Vertikalkreis. Die Ablesungen, die nach Einstellung der drei Segmente des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit vorzunehmen sind, haben eine Genauigkeit von 0·01°.

Die den Magneten erregenden Ströme können bis zu einer Intensität von 20 Ampère gewählt werden. Als Stromquellen dienten bei starker Erregung der Anschluss an die hiesige Lichtleitung, bei mässiger

Erregung eine Akkumulatorenbatterie von acht Elementen. Für genaue Messungen, bei welchen Stromschwankungen auf ein Minimum zu reduzieren sind, empfiehlt sich natürlich nur die Verwendung von Akkumulatoren. Die zumeist hierfür benutzte Stromstärke betrug 3·6 Ampère und wurde mit Hilfe eines aperiodischen, mit Messerzeiger und Spiegelbogen ausgestatteten Präzisionsstrommessers, bei dem ein Skalenteil gleich 0·2 Ampère ist, richtig eingestellt. Waren die Akkumulatoren schon tags zuvor gut geladen worden, so hielt sich der Strom längere Zeit ganz konstant; immerhin traten bisweilen plötzlich Schwankungen auf, zu deren Konstatierung ein zweiter Beobachter den Strommesser im Auge zu behalten hatte. Die Ablesungen am Analysator wurden natürlich nur bei richtigem, konstantem Strome ausgeführt. Die Einstellung des Stromes kann mit ziemlich grosser Genauigkeit bewirkt werden, da der Strommesser Abweichungen, die noch kleiner sind als 0·02 Ampère, leicht erkennen lässt.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden Glasröhren benutzt, die an beiden Enden geschliffen sind und genau auf planparallele Glasscheibchen passen. Die Dichtung des Scheibchens geschieht durch federnde, überzuschiebende Metallkappen und funktionierte in allen Fällen sehr gut. Als Unterlage für die Röhren diente ein mit einer Rinne versehener Holzblock. Die Länge der Röhren darf nicht beliebig gewählt werden. Sind sie zu lang, dann müssen die Polschuhe zu weit voneinander entfernt werden, und das Magnetfeld wird zu schwach; sind sie zu kurz, dann ist wohl das Feld sehr kräftig, aber die vom polarisierten Licht durchstrahlte Schicht zu gering. Nach einigem Herumprobieren blieb ich bei einer Röhrenlänge von 4 cm stehen; das Interferrikum muss dann ungefähr 4·5 cm betragen.

Sämtliche Ablesungen beziehen sich auf Natriumlicht, zu dessen Erzeugung ein mit verknistertem Kochsalz gefülltes Platinkörbchen in die Flamme eines Bunsenbrenners eingesenkt wurde.

Die Temperatur war in allen Fällen gleich der des Zimmers. Für die Konstanz der letztern wurde nach Möglichkeit gesorgt; sie wurde während des Versuchs mehrmals abgelesen und änderte sich meist nur unbedeutend. Nur dann, wenn der Magnet sehr stark erregt war, etwa mit Strömen von 14 Ampère, traten im Interferrikum grössere Änderungen der Temperatur auf, die manchmal schon in kurzer Zeit den Betrag von 2—3° erreichten. Bei den genauen Versuchen mit mässiger Erregung bleibt dieser Übelstand aus.

Das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde mit Hilfe eines mit Thermometer versehenen Pyknometers bestimmt.

Die Füllungen und Wägungen des Pyknometers wurden sechs- bis achtmal ausgeführt; insbesondere dann, wenn, wie bei den etwas zähen Substanzen, die verschiedenen Wägungen nicht miteinander übereinstimmten. Das Pyknometer fasste ungefähr 10 ccm.

Die Genauigkeit der Messungen.

Die Ablesungen am Vertikalkreis des Polarisationsapparates, die bei jedem Versuch zehnmal wiederholt wurden, hängen ausser von dem Apparate selbst von der von Tag zu Tag wechselnden Empfindlichkeit der Augen des Beobachters ab. Ich habe den mittlern Fehler des Mittelwertes nach der Methode der kleinsten Quadrate aus einer grössern Anzahl von Versuchen berechnet, die an verschiedenen Tagen ausgeführt waren. Bei nicht erregtem Magnete ist er naturgemäss gering und beträgt nur

$$\pm 0{\cdot}0031^{\circ}.$$

Bei erregtem Magnete ist er selbstverständlich grösser, da ja von einer völligen Konstanz des erregenden Stromes, dessen Fehler ebenfalls in Betracht kommen, keine Rede sein kann. Bezeichnen wir den abgelesenen Winkel vor der Magnetisierung mit α, während der Magnetisierung mit β, die Stromstärke mit i, so gilt innerhalb kleiner Stromschwankungen:

$$\beta - \alpha = f.i,$$

wobei f einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Um einigermassen über die Veränderlichkeit des Faktors f orientiert zu sein, habe ich mit Benzol einige Versuche, die allerdings keinen Anspruch auf bestmögliche Genauigkeit erheben können, angestellt; aus den erhaltenen Zahlen, die nachfolgend zusammengestellt sind, kann man immerhin erkennen, dass tatsächlich innerhalb kleiner Intervalle f sich nur wenig ändert; bei grossen Strömen nehmen die Werte von f ab, so dass schliesslich eine Vermehrung der Stromstärke die Winkel kaum noch vergrössern.

i =	14	12	10	8	6	4	2·8	2·0	1·2	0·8
f =	0·67	0·73	0·82	0·92	1·07	1·24	1·25	1·30	1·34	1·38

Schreiben wir die Gleichung in der Form:

$$\beta = \alpha + f.i,$$

so finden wir für den mittlern Fehler des Mittelwertes von β:

$$\Delta^2\beta = \Delta^2\alpha + f^2.\Delta^2 i,$$

wobei das vor die Buchstaben gesetzte Zeichen Δ bekanntlich ausdrücken soll, dass es sich um Fehlerwerte handelt.

Alle Angaben über die magnetische Molekularrotation beziehen sich auf Wasser als Vergleichssubstanz. Aus sämtlichen Versuchen zusammen ergibt sich für den mittlern Fehler beim Wasser bei einer Stromstärke

von 3·6 Ampères: $\Delta\beta = \pm 0{\cdot}0046^0$.
Mit Hilfe dieser Zahl können wir einen Überblick über die mittlere Stromschwankung gewinnen; es gilt die Gleichung:

$$\Delta^2 i = \frac{\Delta^2\beta - \Delta^2\alpha}{f^2},$$

so dass, wenn f bekannt ist, $\Delta^2 i$ berechenbar wird. Den Faktor f habe ich direkt bestimmt und rund zu 0·575 ermittelt. Damit kommt dann:

$$\Delta i = \pm 0{\cdot}0057 \text{ Amp.}$$

Während der Ausführung der Versuche bleibt der Strom fortwährend geschlossen. Es ist nicht ratsam, ihn zwischen zwei Ablesungen auszuschalten, da man nicht ganz sicher ist, dass er nachher wieder den Magnetismus in der gleichen Intensität erregt. Ich habe besondere Kontrollversuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass ein 2—3 Stunden lang ununterbrochen fliessender Strom das magnetische Feld nicht ändert.

Jeder Versuch erfordert drei Ablesungsreihen mit eingeschaltetem Strom, nämlich

1. Ablesung des Winkels in Gegenwart der leeren Röhre (Winkel α),
2. Ablesung des Winkels bei mit Wasser gefüllter Röhre (Winkel β),
3. Ablesung des Winkels bei mit Substanz gefüllter Röhre (Winkel γ).

Die spezifische Rotation r ist dann nach der Formel:

$$r = \frac{\gamma - \alpha}{\beta - \alpha}$$

zu berechnen. In allen drei Winkeln stecken ausser Ablesungsfehlern noch solche, die von Stromschwankungen herrühren. Selbst α ist nicht frei davon, weil die die Röhre verschliessenden planparallelen Glasscheibchen schon eine Drehung verursachen. Luft, die natürlich in der leeren Röhre enthalten ist, bewirkt, wie ich mich überzeugt habe, keine Drehung. Die Fehler von r berechnen sich nach der Formel:

$$\Delta^2 r = \frac{1}{(\beta - \alpha)^2}\left\{\Delta^2\gamma + r^2\Delta^2\beta + (r-1)^2\Delta^2\alpha\right\}.$$

Für jede Substanz kamen zwei Beobachtungen zustande, und zwar dadurch, dass die beiden Beobachter in der Ablesung der Winkel und in der Kontrolle des Ampèremeters abwechselten. Jede Beobachtungsreihe wurde für sich berechnet, und aus den so erhaltenen Werten der spezifischen Rotation nach der Methode der kleinsten Quadrate der ausgeglichene Mittelwert bestimmt. Die magnetische Molekularrotation ergibt sich aus der Formel:

$$R = \frac{r\,.\,M}{d\,.\,m},$$

wobei M und m Molekulargewichte von Substanz und Wasser, d spezifisches Gewicht der Substanz bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, bedeuten.

Die Temperatur war bei den verschiedenen Substanzen verschieden. Trotzdem dürfen die ermittelten Zahlenwerte ohne weiteres miteinander verglichen werden, da diese geringen Temperaturunterschiede, wie Perkin fand, sich erst in der dritten Dezimale bemerkbar machen, und unsere Versuche im allgemeinen höchstens eine Zuverlässigkeit bis zur zweiten Dezimale haben.

Der Apparat hat remanenten Magnetismus, dessen Intensität einem Strom von etwa 0·07 Ampère entspricht. Dieser Magnetismus ist aber bei der getroffenen Versuchsanordnung ohne jeden Einfluss.

Die untersuchten Substanzen.

Die Auswahl der Substanzen ist beschränkt, denn brauchbar sind nur Flüssigkeiten oder Körper, die sich bei Zimmertemperatur (bis zu 30°) in flüssigem Zustande halten lassen. Überdies kommen noch präparative Schwierigkeiten in Betracht: die fraglichen Stoffe müssen in grössern Mengen herstellbar sein, damit man ihre Reinigung bestmöglich durchführen kann. Nach der Reinigung, die durch Destillieren im Vakuum geschah, standen mir in der Regel für die Messungen noch 20 bis 30 g zur Verfügung. Die bis jetzt benutzten Substanzen sind solche, von deren Untersuchung ich mir besondere Vorteile und Fingerzeige versprach, und zwar fluoreszierende wie nicht fluoreszierende.

$$o\text{-Nitroanisol, } C_6H_4\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}.$$

Die Herstellung erfolgte aus o-Nitrophenol durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung. Die sorgfältig fraktionierte Flüssigkeit hat ein schwach gelbes Aussehen. Die Temperatur bei der Messung betrug 22·5°.

$$d = 1{\cdot}2524$$
$$r = 1{\cdot}824 \pm 0{\cdot}0053$$
$$R = 12{\cdot}381 \pm 0{\cdot}036.$$

Das o-Nitroanisol war die erste Substanz, die zur Messung gelangte. Da ich die Erfahrungen erst sammeln musste, und diesen Versuch noch ohne zweiten Beobachter unternahm, so ist das Resultat vielleicht weniger zuverlässig wie die nachfolgenden.

Chinacetophenondimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2-CO-CH_3$ (Strukturformel: Benzolring mit OCH_3 oben, $-CO-CH_3$ rechts, OCH_3 unten).

Die Herstellung und die Messung dieser und der beiden folgenden Substanzen erfolgte gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Beisswenger. Sie wurde gewonnen durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrochinondimethyläther in Schwefelkohlenstofflösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die Temperatur bei der Messung betrug 24°.

$$d = 1{\cdot}1335$$
$$r = 2{\cdot}143 \pm 0{\cdot}0080$$
$$R = 18{\cdot}899 \pm 0{\cdot}071.$$

2·5-Dimethoxy-1[1]-methostyrol, (Strukturformel: Benzolring mit OCH_3 oben, $-C{=}CH_2$ mit CH_3 rechts, OCH_3 unten).

Die Herstellung geschah durch Einwirken von Magnesiummethyl jodid auf Chinacetophenondimethyläther und nachherigem Abspalten von Wasser mit Hilfe von Chlorwasserstoff. Die Temperatur betrug 25°.

$$d = 1{\cdot}0343$$
$$r = 2{\cdot}225 \pm 0{\cdot}0053$$
$$R = 21{\cdot}564 \pm 0{\cdot}051.$$

2·5-Dimethoxy-7-methylstilben, (Strukturformel: Benzolring mit OCH_3 oben, $-C{=}CH-C_6H_5$ mit CH_3 rechts, OCH_3 unten).

Die Substanz entsteht aus Chinacetophenondimethyläther mit Magnesiumbenzylchlorid. Dann erfolgt Behandlung mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung. Die Verbindung ist ein dickes, gelbliches Öl. Die Temperatur war 18°.

$$d = 1{\cdot}0916$$
$$r = 2{\cdot}812 \pm 0{\cdot}0040$$
$$R = 36{\cdot}349 \pm 0{\cdot}052.$$

2·5-Dimethoxy-1[1]-phenylpropenylbenzol, (Strukturformel: Benzolring mit OCH_3 oben, $-C{=}CH-CH_3$ mit C_6H_5 rechts, OCH_3 unten).

Diese und die beiden folgenden Substanzen wurden gemeinschaftlich mit Herrn Dipl. ing. Grombach hergestellt und gemessen. Die

Verbindung wurde gewonnen durch Einwirken von Magnesiumbromäthyl auf 2·5-Dimethoxybenzophenon und Abspalten von Wasser mit Hilfe von Chlorwasserstoff. Die Temperatur betrug 21°.

$d = 1{\cdot}0952$
$r = 2{\cdot}691 \pm 0{\cdot}0057$
$R = 34{\cdot}669 \pm 0{\cdot}073.$

2·5-Dimethoxy-1^1-phenylstyrol, $C_6H_3(OCH_3)_2-C(=CH_2)-C_6H_5$.

Die Verbindung wurde wie die vorhergehende hergestellt; nur kam Magnesiumbrommethyl zur Verwendung. Die Temperatur war 28°.

$d = 1{\cdot}1034$
$r = 2{\cdot}785 \pm 0{\cdot}0047$
$R = 33{\cdot}644 \pm 0{\cdot}056.$

Dimethylgenthisinsäureäthylester, $C_6H_3(OCH_3)_2-COOC_2H_5$.

Zur Herstellung der Säure wirkte man mit Harnstoffchlorid auf Hydrochinondimethyläther in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid ein und zersetzte das entstandene Säureamid durch Erwärmen mit Kali. Die Veresterung der Säure vollzieht sich sehr leicht beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure. Die Temperatur war 26°.

$d = 1{\cdot}1443$
$r = 2{\cdot}004 \pm 0{\cdot}0038$
$R = 20{\cdot}429 \pm 0{\cdot}036.$

Anthranilsäureester, $C_6H_4(NH_2)-COOC_2H_5$.

Die Verbindung wurde gewonnen durch Verestern von Anthranilsäure. Die Temperatur betrug 17·5°.

$d = 1{\cdot}1219$
$r = 2{\cdot}765 \pm 0{\cdot}0048$
$R = 22{\cdot}594 \pm 0{\cdot}039$

Diphenyläthylen, $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C=CH_2$.

Das Diphenyläthylen entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von

Magnesiumbrombenzol auf Acetophenon und nachheriger Wasserabspaltung durch Chlorwasserstoff. Die Temperatur war 18°.

$$d = 1{\cdot}0278$$
$$r = 2{\cdot}951 \pm 0{\cdot}0077$$
$$R = 28{\cdot}710 \pm 0{\cdot}074.$$

Die Resultate.

Die Zahlenergebnisse lassen in der Tat erkennen, dass die untersuchten, violett fluoreszierenden Verbindungen magneto-optisch anomal sind. Nachstehende Tabelle bietet eine Übersicht hierüber:

	Magnetische Molekularrotation		Anomalie
	Beobachtet	Berechnet	
Anthranilsäureester	22·59	15·21	7·38
Dimethylgenthisinsäureester	20·43	16·67	3·76
2·5-Dimethoxy-7-methylstilben	36·35	28·68	7·67
2·5-Dimethoxy-1¹-methostyrol	21·56	17·90	3·66
Chinacetophenondimethyläther	18·90	15·59	3·31

Von diesen Verbindungen fluoresziert der Anthranilsäureester in alkoholischer Lösung sehr schön violett, in etwas schwächerm Masse, aber immerhin noch kräftig der Dimethylgenthisinsäureester; die drei andern Substanzen fluoreszieren nur schwach und mit mehr blaustichiger Nuance. Die Zahlen sind nur mit zwei Dezimalen gegeben, weil ja die Genauigkeit keine grössere ist.

Die unter „Berechnet" sich findenden Werte sind mit Hilfe der von Perkin ermittelten Atomäquivalente berechnet, und zwar sind für letztere folgende Werte benutzt worden[1]):

Kohlenstoff	0·515
Wasserstoff	0·254
Sauerstoff, alkoholisch	0·194
Sauerstoff, in Ketonen	0·850
Stickstoff, in Aminen	0·717
Carboxylgruppe	1·160
Benzol	11·284
Kohlenstoffdoppelbindung	1·620

Der Wert des Äquivalents der Kohlenstoffdoppelbindung, dessen Kenntnis bei den Stilbenen und Styrolen nötig ist, ist ein variabler. Perkin fand ihn bei Kohlenwasserstoffen ungefähr zu 1·2 bis 1·3; bei Carbonsäuren ist er etwas grösser und steigt auf über 1·4. Um eine untere

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 682 (1901). — W. H. Perkin. Journ. Chem. Soc. **67**, 255 (1895); **81**, 292 (1902).

Grenze für die Anomalien zu erhalten, habe ich stets den höchsten Wert verwendet; dieser beträgt 1·620 und ist von Perkin am Crotonsäureäthylester beobachtet worden. Da die von mir untersuchten Substanzen teils Kohlenwasserstoffe, teils diesen ähnliche Verbindungen sind, so ist zu vermuten, dass die so berechneten Anomalien etwas zu klein ausfallen, und die richtigen in Wirklichkeit etwas grösser sind, also die Schlussfolgerungen noch besser bestätigen.

Bei 2·5-Dimethoxy-7-methylstilben ist die gesamte Anomalie, also die von beiden Benzolkernen zusammen, in die Tabelle aufgenommen.

Ausser der Bestätigung unseres Satzes über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Zustand bieten die erhaltenen Zahlen auch andere gesetzmässige Beziehungen, welche zunächst an Carbonsäuren besprochen seien.

Der Benzoesäureester ist nicht im D-Zustand; denn sein Dampf leuchtet mit Teslaströmen nicht, und seine Anomalie ist sehr klein, ja sogar negativ. Werden in ihn Auxochrome eingeführt, so gewinnt er Leuchtvermögen; Dimethylgenthisinsäureester leuchtet zwar nur mässig, Anthranilsäureester aber sehr schön. Die Lumineszenzfarbe ist bei beiden violett. Der Eintritt der Auxochrome hat also eine grosse Annäherung an den D-Zustand bewirkt. Die gleiche Annäherung drückt sich sehr exakt in den Werten der Anomalie aus, denn die letztere schnellt ganz gewaltig in die Höhe. Die nachfolgenden Zahlen der Anomalie zeigen überdies, dass die Aminogruppe weitaus wirksamer ist als selbst zwei Methoxyle.

Benzoesäureester[1]	— 0·38	
Dimethylgenthisinsäureester	+ 3·76	+ 4·14
Anthranilsäureester	+ 7·38	+ 3·62

Die Differenzen zwischen diesen drei Zahlen sind so gross, dass die Fehler jeglicher Art, mit denen die Zahlen behaftet sind, nur ganz kleine Bruchteile ausmachen und überhaupt garnicht mehr in Betracht kommen.

Einen eigentümlichen Einfluss übt die Carboxylgruppe aus, wie aus folgenden Vergleichen hervorgeht:

Benzol	± 0·00
Benzoesäureester	— 0·38
	— 0·38
Hydrochinondimethyläther	3·00
Dimethylgenthisinsäureester	3·76
	+ 0·76

[1]) Die hier benutzten und früher schon ermittelten Anomalien sind zusammengestellt in den Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 682 (1901).

Anilin	3·82
Anthranilsäureester	7·38
	+ 3·56

Tritt sie in die Verbindungen ein, welche schon ziemlich tief im *D*-Zustand sind, also in den Hydrochinondimethyläther oder in das Anilin, dann vergrössert sie die Anomalie; im andern Falle bewirkt sie eine Verringerung.

Von grossem Werte wäre gewesen, die Anomalie des *p*-Aminobenzoesäureesters zu messen, der mit Teslaströmen nicht leuchtet und also im Gegensatz zum *o*-Säureester weit vom *D*-Zustand weg sein muss. Die Verbindung ist jedoch fest und kann daher vorerst mit meinem Apparat nicht gemessen werden.

Zu ähnlichen Regelmässigkeiten wie das Carboxyl gibt auch das Acetyl Veranlassung. Zunächst bemerkt man auch hier, dass das Vorhandensein der Auxochrome den *D*-Zustand in hohem Masse begünstigt, denn die Anomalie des Chinacetophenondimethyläthers ist positiv und sehr viel grösser als die negative des Acetophenons.

Acetophenon	— 0·56
Chinacetophenondimethyläther	+ 3·31
	+ 3 89

Der Eintritt der beiden zueinander paraständigen Methoxyle hat die Anomalie um rund vier Einheiten gesteigert, also fast um den gleichen Betrag wie bei dem Dimethylgenthisinsäureester.

Der Vergleich von Chinacetophenondimethyläther und Acetophenon mit ihren acetylfreien Stammsubstanzen:

Benzol	0·00
Acetophenon	— 0·56
	— 0·56
Hydrochinondimethyläther	3·00
Chinacetophenondimethyläther	3·31
	+ 0·31

zeigt, dass auch die Acetylgruppe, wenn sie in einen schon im *D*-Zustande befindlichen Stoff eingeführt wird, die Annäherung an diesen Zustand noch weiter befördert, andernfalls aber verhindert. Ihre begünstigende Wirkung ist aber kleiner als die des Carbäthoxyls.

Eine Reihe wichtiger Beziehungen treten an den Styrolen und Stilbenen hervor. Vergleicht man isomere Vertreter von beiden Körperklassen miteinander, so findet sich, dass das Stilben, also die Verbindung mit symmetrischer Anordnung der beiden Benzolradikale, die grössere Anomalie aufweist.

	Molekularrotation	Anomalie	
Stilben	33·14	7·92	4·43
Diphenyläthylen	28·71	3·49	
2·5-Dimethoxy-7-methylstilben	36·35	7·67	1·68
2·5-Dimethoxy-1¹-phenylpropenylbenzol	34·67	5·99	

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass versucht worden ist, an einigen Styrolen den Einfluss der Homologie festzustellen. Zu diesem Zweck sind:

		Molekularrotation
	2·5-Dimethoxy-1¹-phenylstyrol	33·644
und	2·5-Dimethoxy-1¹-phenyl-1²-methostyrol	34·669

verglichen worden; die Rotation der beiden Substanzen unterscheidet sich um 1·025 Einheiten. Diese Differenz entspricht dem Äquivalent von CH_2, für welches Perkin den Wert 1·023 annimmt. Unsere Versuche harmonieren also mit denen Perkins vorzüglich. Zugleich geht aus dieser Übereinstimmung hervor, dass diese beiden Stoffe, wie es auch von ihren Strukturformeln:

OCH_3 (Benzolring) $-C{=}CH_2$, $|$ C_6H_5, OCH_3 und OCH_3 (Benzolring) $-C{=}CH{-}CH_3$, $|$ C_6H_5, OCH_3

verlangt wird, wahre Homologe sind. Die Anomalie ist bei beiden gleich gross.

Um die Beeinflussung, die die Anomalien durch die Auxochrome erleiden, zu erfahren, diene folgende Zusammenstellung:

Stilben	7·92
2·5-Dimethoxy-7-methylstilben	7·67
	— 0·25
Diphenyläthylen	3·49
2·5-Dimethoxy-1¹-phenylpropenylbenzol	5·99
	+ 2·50

In diesen Verbindungen sind überall zwei Benzolkerne zugegen, und die angeschriebenen Zahlen bedeuten daher die Summe der Werte für beide Kerne zusammen. Nun dürfen wir als durch viele Erfahrungen bestätigt annehmen, dass die Auxochrome im wesentlichen nur den Zustand des Kerns verändern, in welchen sie eintreten; die Zustände der andern Kerne bleiben fast völlig unberührt. Dann können wir schliessen, dass die Differenzen — 0·25 und + 2·50 in der Hauptsache nur die Änderung des Zustandes im Hydrochinonkern messen, und dass daher beim Stilben die Einführung von Auxochromen dem *D*-Zustand

wenn auch nur schwach, entgegenwirkt. Bei Styrolen hingegen findet eine ziemlich grosse Annäherung statt.

Die gleich begünstigende Wirkung der beiden Methoxyle kann auch bei einkernigen Styrolen konstatiert werden. Zu diesem Zwecke vergleiche man das

	Styrol	1·60
mit dem	**2·5-Dimethoxy-1¹-methostyrol**	3·67
		+ 2·07

Nach diesem sind es nur die Styrole, nicht aber die Stilbene, welche, ähnlich dem Dimethylgenthisinsäureester, durch den Eintritt der Auxochrome eine Erhöhung der Anomalie erfahren. Die Unsicherheit, die, wie oben bemerkt, in dem Äquivalent für die Doppelbindung liegt, ist für alle diese Vergleiche bedeutungslos; man überzeugt sich leicht, dass die Differenzen der Anomalien den Wert desselben nicht mehr enthalten.

Das gegensätzliche Verhalten der Stilbene und Styrole wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass durch die Einführung von Auxochromen in das Stilben Farbe hervorgerufen wird. Das 2·5-Dimethoxy-7-methylstilben ist gelb; werden noch stärkere Auxochrome eingeführt, so ist die Farbe intensiver. Früher schon gelang es mir, zu zeigen, dass Farbe und *D*-Zustand einander hemmen. Das Verhalten der Stilbene ist demnach nicht überraschend.

Um auch an weitern Beispielen magneto-optisch den Einfluss der Körperfarbe auf den Zustand nachzuweisen, ist *o*-Nitroanisol untersucht worden. Dieser Stoff ist eine hellgelbe Flüssigkeit, deren Dampf kein Leuchtvermögen besitzt. Farbe der Substanz und Mangel des Leuchtvermögens sprechen beide dafür, dass sie nicht im *D*-Zustande ist. Die Messungen bestätigen diese Überlegung; denn die Anomalie beträgt — 0·35. Aus dieser Zahl geht noch hervor, dass der Zustand dieser Verbindung verschieden ist sowohl von dem des Nitrobenzols und des Anisols und dem des Benzols (Anomalie = ± 0·00) nahe liegt.

Anisol	+ 1·48
***o*-Nitroanisol**	— 0·35
Nitrobenzol	— 2·15

Das Methoxyl bewirkt demnach, dass das Nitrobenzol, das mit zu den Substanzen zählt, die am weitesten vom *D*-Zustand entfernt sind, eine Annäherung erleidet.

Die Messungen berechtigen, folgendes abzuleiten:

Je weiter der Benzolkern einer Verbindung vom *D*-Zustand entfernt ist, umso sicherer ist zu erwarten, dass der Eintritt von Auxo-

chromen den Kern dem *D*-Zustand zuführt. Dann jedoch, wenn die Verbindung schon stark im *D*-Zustand, wie etwa beim Stilben, ist, können die Auxochrome eine entgegengesetzte Wirkung hervorrufen.

Zusammenfassung.

1. Die Genauigkeit des beschriebenen Apparates ist vollständig genügend für alle solche Fälle, bei denen die Anomalien so grosse Differenzen zeigen, wie bei den bisher gemessenen Substanzen.

2. Violett fluoreszierende Verbindungen weisen hohe Werte der magneto-optischen Anomalie auf. Sie befinden sich also im *D*-Zustand.

3. Einführung von $CO_2C_2H_5$ oder $COCH_3$ in den Kern einer im *D*-Zustand befindlichen Substanz vermag diesen Zustand noch zu steigern; Äthylenbildung wirkt bei Styrolen in gleichem Sinne, bei Stilbenen im entgegengesetzten.

4. Die von mir schon früher gemachte Beobachtung, dass Farbe und *D*-Zustand einander entgegenwirken, zeigt sich auch in den Werten der Anomalie. Bei den gefärbten Verbindungen weist sie niedere Zahlen auf.

5. Je weiter der Benzolkern einer Verbindung vom *D*-Zustand entfernt ist, umso sicherer ist zu erwarten, dass der Eintritt von Auxochromen den Kern dem *D*-Zustand zuführt. Dann jedoch, wenn die Verbindung schon stark im *D*-Zustand, wie etwa beim Stilben, ist, können die Auxochrome eine entgegengesetzte Wirkung hervorrufen.

6. Der Zusammenhang zwischen magneto-optischer Anomalie und chemischen und physikalischen Eigenschaften beweist, dass der magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Benzolderivate dieselbe Wichtigkeit beizumessen ist, wie der Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der „Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie“ ausgeführt. Dem Kuratorium dieser Stiftung spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Stuttgart, Technische Hochschule, Januar 1906.

Über die Hydratation der Ionen.

I. Mitteilung.

Von

✓ **Gustav Buchböck.**

(Vorgelegt der königl. ungarischen Akademie der Wissensch. am 18. Dezbr. 1905.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

Die Frage, ob die Ionen eines Elektrolyten in wässeriger Lösung als Hydrate oder frei vorhanden sind, ist eine der aktuellsten der physikalischen Chemie; kommt ihr doch sowohl für die Beurteilung der Rolle des Lösungsmittels bei der Ionisation, also des Mechanismus des Zustandekommens der Ionisation überhaupt, wie auch für die Anwendung der Gesetze des Gleichgewichts auf die Elektrolyte eine grundlegende Bedeutung zu. Den ersten Anstoss zur Annahme einer Hydratation der Ionen in wässeriger Lösung gab wohl die Erkenntnis, dass es hauptsächlich associierende Flüssigkeiten sind, denen eine dissociierende Wirkung zukommt, und wenn es auch lange Zeit an direkten Beweisen fehlte, so mehrten sich doch in rascher Folge die indirekten Hinweise darauf, dass die Annahme einer Hydratation berechtigt ist. Die Literatur über diese Frage schwoll in der Folge immer mehr an und hat in neuester Zeit eine zusammenfassende Behandlung erfahren[1]), so dass auf eine Wiederholung derselben hier verzichtet werden kann.

Von den zur Zeit gangbaren Wegen, die Frage sicher und bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ entscheiden zu können, erscheint besonders das zuerst von Nernst und seinen Schülern Lotmar, Garrard und Oppermann angewendete Verfahren[2]) aussichtsreich. Dasselbe bestand darin, den Elektrolyten bei Gegenwart eines Nichtelektrolyten zu elektrolysieren und zu untersuchen, ob während der Elektrolyse das Wasser eine Verschiebung in bezug auf den Nichtelektrolyten er-

---

[1]) Emil Baur, Von den Hydraten in wässeriger Lösung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **8** (1903). — K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte ebendas. **10** (1905). — Vergl. auch R. Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation ebendas. **8** (1903).

[2]) Nachr. der königl. Gesellsch. der Wissensch. Göttingen 1900, 68—89.

leidet. Es wurde Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure elektrolysiert und aus den gefundenen Konzentrationsänderungen geschlossen, dass, wenn Wasserstoffion nicht hydratisiert ist, *Cl*-, *Br*- und NO_3-Ion mit resp. 5, 4, 2·5, das Sulfation mit mehr Molekülen Wasser wandert. Diffusionsversuche, nach demselben Prinzip angestellt, ergaben ein minder ausgesprochenes Resultat, so dass für in Wasser gelöste Essigsäure, Buttersäure, Borsäure, Silbernitrat eine Hydratation nicht sicher konstatiert werden konnte.

Ich hatte zu Beginn des Jahres 1901 das Problem auf demselben Wege in Angriff genommen. Es wurde Silbernitrat bei Gegenwart von Phenol elektrolysiert, doch zeigte sich alsbald, dass sowohl die Methode der Überführungsmessung, als auch die analytische Bestimmungsmethode des Nichtelektrolyten verbessert werden musste, um brauchbare Resultate zu geben. In erster Linie musste eine möglichst grosse Konzentrationsänderung während der Elektrolyse angestrebt werden, um die voraussichtlich sehr geringen Wassermengen fassen zu können, welche sich als Differenz des vom Kation und Anion transportierten Wassers während der Elektrolyse verschieben. Dann musste ein Nichtelektrolyt gefunden werden, welcher mit sehr grosser Schärfe bestimmt werden konnte, da sonst durch die Analysenfehler grössere Abweichungen entstehen konnten, als die zu messende Grösse betrug. Infolge dieser Schwierigkeiten sind die Versuche erst jetzt so weit zum Abschluss gekommen, um diesen I. Teil veröffentlichen zu können. Die Arbeit wurde im Auftrage und mit Unterstützung der kgl. ungarischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt, welcher ich hierfür meinen tiefgefühlten Dank ausspreche. Auch meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Carl von Than, bin ich für das aneifernde Interesse, mit dem er diese Arbeit förderte, wie auch für die Überlassung der Mittel des Instituts zu grossem Danke verpflichtet. Bei einem Teil der Versuche wurde ich von Herrn Koloman Fodor, dem ich hierfür herzlich danke, in liebenswürdigster Weise unterstützt.

Beschreibung der Methode.

Zur Messung von Überführungszahlen ist eine grosse Zahl von Apparaten beschrieben worden. Nach den resultatlosen, orientierenden Vorversuchen mit Silbernitrat wendete ich mich der Salzsäure zu und versuchte vorerst, diese in den bekannten Apparaten mit Kadmiumanode zu elektrolysieren. Es gelang jedoch auch bei sehr kleinen Stromstärken bei einigermassen andauernder Elektrolyse nicht, die mittlere Lösung kadmiumfrei zu erhalten. Diesen Transport der dichten Kadmiumchlorid-

lösung infolge von Wärmeströmungen versuchte Hittorf[1]) durch Anwendung von Diaphragmen aus dichtmaschiger Seidengaze zu umgehen. Es erscheint jedoch zweckmässiger, solche Wärmeströmungen dadurch auszuschliessen, dass man eine Verdünnung der Lösung an beiden Elektroden anstrebt. In diesem Falle werden natürlich die Elektroden oben angebracht, und da nun die Joulesche Stromwärme von oben nach abwärts zu abnimmt, ist die natürliche Lage der sich während der Elektrolyse ausbildenden Schichten gesichert, was das Arbeiten ungemein erleichtert und die Bestimmung von Überführungszahlen ohne jede weitere Vorsichtsmassregel zu einer vollkommen sichern Operation gestaltet, während sie bei Anwendung löslicher Anoden, wenigstens meinen Erfahrungen nach, stets schwierig und, wie ich glaube, unzuverlässig ist. Auf diese Weise wurde es möglich, die Elektrolyse so lange fortzusetzen, bis die Konzentrationsänderung eine meinen Zwecken entsprechende geworden war.

Bei der Salzsäure lässt sich der angestrebte Zweck sehr leicht erreichen, indem man als Kathode Platin und als Anode Silber wählt[2]). Man erreicht dadurch auch den grossen Vorteil, keine fremde Substanz in die Lösung zu bringen. Der Apparat, den ich zu meinen Versuchen benutzte, ist in der beistehenden Figur 1 abgebildet. Er besteht aus zwei durch einen Schliff miteinander verbundenen Teilen. Die mit Hähnen versehenen Schliffe *e* und *f* besitzen der Rohrweite von *a* und *c* entsprechende Öffnungen, überhaupt ist darauf geachtet worden, dass der Querschnitt des Apparats sich nach unten zu nirgends verkleinere. In die erweiterten obern Ansätze von *a* und *c* sind kleine Trichter eingeschliffen. Die Kathode besteht aus einem in den obern Ansatz von *a* eingeschmolzenen Platindraht, die Anode aus feinstem Silberdrahtnetz, welches, zu einem ringförmigen Wulst gebogen, in der zwischen der Rohrerweiterung von *c* und dem eingesetzten Trichter befindlichen Rinne liegt und mit einem starken Zuleitungsdraht aus Silber versehen ist. Da selbst das reinste käufliche Silber etwas Kupfer enthält, ist es zweckmässig, die Silberelektrode vorerst als Anode bei der Elektrolyse von Salzsäure zu benutzen, wobei das Kupfer in Lösung geht, die Chloridelektrode dann, ebenfalls elektrolytisch, zu reduzieren, auszuglühen und erst nach dieser Vorbehandlung zu den eigentlichen Versuchen zu benutzen. Eine solche Silberelektrode ist sehr dauerhaft; ich führte sämtliche Versuche mit derselben Elektrode aus. Den in *a* eingesetzten

---

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 616 (1902).

[2]) Ähnlich verfuhren auch Noyes u. Sammet, Diese Zeitschr. **43**, 49 (1903).

Trichter überbindet man zweckmässig mit feinmaschiger Seidengaze, um die Übertragung der durch die Wasserstoffentwicklung bewirkten Bewegung auf die im Rohr *a* befindliche Flüssigkeit zu verhindern.

Die Ausführung eines Versuchs geschieht nun in folgender Weise. Die zwei Teile des Apparates werden gewogen, der Apparat dann zusammengesetzt, durch Verbindung eines die Lösung enthaltenden, mit Schlauchansatz versehenen Kugeltrichters mit Hahn *e* oder *f* mit der Lösung gefüllt und dann elektrolysiert. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Lösung durch entsprechende Drehung der Schliffe *e* und *f* in drei Teile zerlegt, der mittlere (zwischen *e* und *f* befindliche) Teil *b* entleert (indifferente Lösung), dieser Apparatteil gereinigt

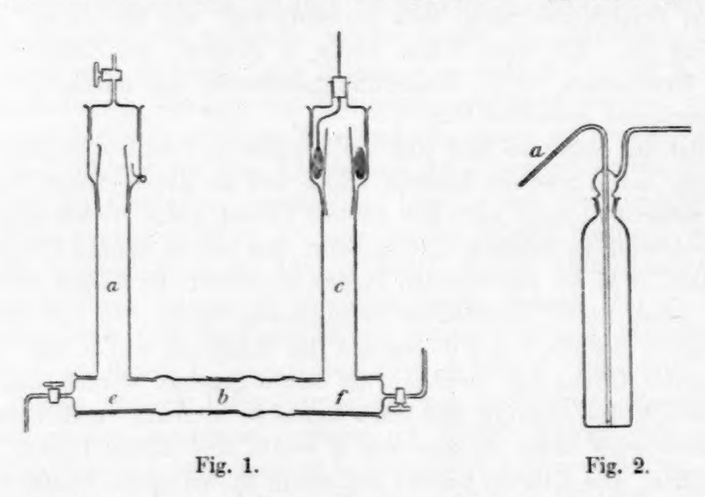


Fig. 1. Fig. 2.

und getrocknet und der mit der Kathodenlösung gefüllte Teil *a*, sowie der mit der Anodenlösung gefüllte Teil *c* abermals gewogen. Da der an der Kathode entwickelte Wasserstoff etwas Wasserdampf mitnimmt, wird dieser durch ein gewogenes, aufgesetztes Chlorcalciumrohr zurückgehalten. Als Voltameter diente, da die ausgeschiedene Silbermenge 8—15 g betrug, eine grosse, mit 20%iger Silbernitratlösung gefüllte Platinschale; die Silberanode befand sich in einem Tondiaphragma. Bezüglich der Stromdichte wurden jene Vorschriften eingehalten, die in Ostwald-Luthers Handbuch angegeben sind. Die Voltameterschale wurde nach der Entleerung fünfmal in Intervallen von mehrern Stunden mit kaltem Wasser gefüllt, dann bei 160° getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung der Salzsäure — in dieser Abhandlung beschränke ich mich auf Versuche mit diesem Elektrolyt — geschah durch Titrieren mit kohlensäurefreier Natronlauge mit Methylorange als Indikator; statt

Volumenbüretten wurden mit Glashahn versehene kugelförmige Gewichtsbüretten verwendet. Da das Gewicht derselben auf einer guten Tarawage auf fast 0·001 g bestimmt werden konnte, und die Anwendung kohlensäurefreier Natronlauge bei einiger Übung auch bei Benutzung von Methylorange einen äusserst scharfen Farbenumschlag ergibt, so stimmten die Parallelbestimmungen stets bis auf wenige Hundertstel Prozente überein. Der Titer der Natronlauge wurde direkt auf gewogene Mengen von Salzsäure bezogen. Zu diesem Zwecke wurde das aus konzentrierter Salzsäure durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelsäure entwickelte, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknete, luftfreie Gas bei *a* in das Fig. 2 abgebildete, mit Wasser beschickte und gewogene Absorptionsgefäss geleitet. Die Ein- und Ausleitungsröhren dieses Gefässes sind kapillar; es wird während der Absorption zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Die konzentrierte Salzsäure bleibt am Boden des Gefässes; ein Verdunsten des Wassers findet, da keine Luft aus dem Gefäss austritt, nicht statt; man braucht also nach der Absorption nur das Gefäss nochmals zu wägen, um den genauen Salzsäuregehalt der Lösung zu kennen. Nach dem Durchmischen der Flüssigkeit werden durch Ausblasen und Zurückwägen des Gefässes bekannte Quantitäten dieser Lösung in der oben beschriebenen Weise mit Natronlauge titriert.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode zur Messung von Überführungszahlen führe ich zwei mit reiner Salzsäure angestellte Versuche an. Die sowohl zu diesen, als auch zu den später zu beschreibenden Versuchen benutzte Salzsäure wurde durch Einleiten des in obiger Weise dargestellten Salzsäuregases in destilliertes Wasser erhalten. Die Überführungszahlen sind durch Division der Konzentrationsabnahme an der betreffenden Elektrode durch die Summe der Konzentrationsabnahme an der Kathode und Anode berechnet.

Als Nichtelektrolyte wurden nach einer Reihe von erfolglosen Versuchen mit Phenol, Aceton, Borsäure, Formaldehyd und Jodcyan Mannit und Resorcin verwendet. Die analytische Methode bestand in folgendem:

Bestimmung des Mannits. Das Verfahren beruht darauf, dass man der Lösung durch reines Silbercarbonat (Silberoxyd wirkt auf Mannit ein) die Salzsäure entzieht, aus der filtrierten Lösung das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff fällt und die erhaltene reine Mannitlösung zur Trockne verdampft. Um genaue Resultate zu erhalten, verfährt man zweckmässig folgendermassen: Das Silbercarbonat wird durch Fällen ungefähr 0·1-norm. Silbernitratlösung mit ebenso verdünnter Kaliumhydrocarbonatlösung dargestellt, durch Dekantation sehr gründlich gewaschen und nach dem Auspressen im Vakuum über Phosphor-

Tabelle 1.

Salzsäure.

Auf 1 g Wasser 0·036 641 g *HCl*. 1 ccm = 0·035 901 g *HCl*.

	Zusammensetzung										Konzentrationsänderungen der gesamten		
	pro g der				der gesamten								
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden- Lösung	Anoden- Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden- Lösung	Anoden- Lösung
HCl	0·035346	0·035349	0·028540	0·019450	3·2414	3·2416	2·3902	1·9158	5·5213	2·9889	+ 0·0002	− 0·4744	− 2·5324
Wasser	0·964654	0·964651	0·971460	0·980550	88·4634	88·4634	65·2342	65·2342	150·6871	150·6871	—	—	—

Zeitdauer 10 Stdn. 50 Min. Ausgeschiedenes *Ag* 8·895 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8422

Stromstärke 0·2 Amp. „ „ 0·08241 Äquiv. „ „ Cl' 0·1578

Zersetzte *HCl* 0·08248 „

Tabelle 2.

Salzsäure.

Auf 1 g Wasser 0·097 588 g *HCl*. 1 ccm = 0·092 38 g *HCl*.

	Zusammensetzung										Konzentrationsänderungen der gesamten		
	pro g der				der gesamten								
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden- Lösung	Anoden- Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden- Lösung	Anoden- Lösung
HCl	0·088911	0·088839	0·077809	0·061508	8·4347	8·4273	5·3681	4·6383	10·4267	7·0030	− 0·0074	− 0·7298	− 3·4237
Wasser	0·911089	0·911161	0·922191	0·938492	86·4327	86·4327	55·0090	55·0090	106·8480	106·8480	—	—	

Zeitdauer 9 Stdn. 50 Min. Ausgeschiedenes *Ag* 12·278 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8243

Stromstärke 0·3 Amp. „ „ 0·11375 Äquiv. „ „ Cl' 0·1757

Zersetzte *HCl* 0·11395 „

pentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wird in einem Teil der zu analysierenden Lösung der Salzsäuregehalt durch Titrieren bestimmt und die Silbercarbonatmenge berechnet, welche dem zur Mannitbestimmung dienenden Rest der Lösung entspricht. Nun wägt man eine die berechnete um 2—3 g übersteigende Menge Silbercarbonat ab, tut sie in einen etwa 300 ccm fassenden Kolben mit einem Kautschukstopfen, welcher in seiner Bohrung, um die Kohlensäure entweichen zu lassen, ein mit Hahn versehenes Kapillarrohr enthält. Nachdem die Kohlensäure zum grössten Teil entwichen ist, wird der Kolben zur Entfernung der gelösten Kohlensäure evakuiert, kräftig geschüttelt, bis die anfangs milchige Flüssigkeit sich vollkommen klärt, was bei genügendem Überschuss von Silbercarbonat (2—3 g) nach sehr kurzer Zeit eintritt, und schliesslich (nach dem Öffnen des Hahnes) gewogen, um die Gesamtmenge des Niederschlags und der Flüssigkeit zu erfahren. Da man weiss, wieviel Salzsäure als Silberchlorid in den Niederschlag übergegangen ist, ist die Gesamtmenge des Niederschlags, und somit auch das Gewicht der Lösung dadurch bekannt. Nun filtriert man die Flüssigkeit durch Baumwolle in ein gewogenes Gefäss und erfährt so, einen wie grossen Teil der gesamten Flüssigkeit man zur Bestimmung des Mannits verwendet. Dem Filtrat wird knapp vor dem Versuch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser im Überschuss zugesetzt und die dunkelbraune Lösung zur Überführung des kolloidal gelösten Silbersulfids in den unlöslichen Zustand auf dem Wasserbad, zuletzt unter Bedecken mit einem Uhrglas, zur Trockne verdampft. Dann löst man, filtriert, dampft das Filtrat in einer gewogenen Platin- oder Porzellanschale in der beschriebenen Weise abermals ein, trocknet den schwammigen, porösen Rückstand zwei Stunden bei 120° und wägt. Um sicher zu gehen, tut man gut, nach der Wägung abermals in Wasser zu lösen und nach dem Eindampfen und Trocknen die Wägung zu wiederholen. Auch ist es zweckmässig, durch Erhitzen und Ausglühen den Mannit zu entfernen und abermals zu wägen, um eine Kontrolle der Reinheit des verwendeten Silbercarbonats zu haben. Das zu den Versuchen in Tabelle 3, 4 und 5 benutzte Silbercarbonat, welches aus aus Silberrückständen gewonnenem Silbernitrat dargestellt worden war, enthielt eine kleine Menge (etwa 0·018 %) Verunreinigungen, welche auf diese Weise in Rechnung gezogen wurden. Das aus der Mannitlösung abgeschiedene Silbersulfid (0·1—0·15 g) wurde in Silbercarbonat umgerechnet bei der Berechnung der Gesamtmenge des Niederschlags als Korrektur berücksichtigt. Solange die Lösungen Silberverbindungen (ausser Silbersulfid) gelöst oder

suspendiert enthielten, wurde bei sämtlichen Manipulationen das Tageslicht ausgeschlossen. Damit der Mannit leicht völlig austrockne, ist es zweckmässig, dass die Menge desselben 3 g nicht übersteige.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode mögen folgende Daten dienen:

1. Eine mit normaler Salzsäure bereitete Lösung, welche 0·057 812 g Mannit enthielt, ergab pro g 0·057 833, bzw. 0·057 817, im Mittel 0·057 825 g Mannit.

2. Die ursprüngliche Lösung der Versuche Tabelle 6 und 7, welche nach der direkten Wägung pro g 0·055 817 g Mannit enthielt, ergab pro g 0·055 868, 0·055 810 und 0·055 824, im Mittel 0·055 834 g Mannit.

3. Die nach der direkten Wägung pro g 0·107 00 g Mannit enthaltende ursprüngliche Lösung des Versuches Tabelle 8, gab pro g 0·106 99, bzw. 0·107 02, im Mittel 0·107 01 g Mannit.

Bei den Versuchen mit weniger reinem Silbercarbonat (mit Anbringung der oben erwähnten Korrektur) wurden um etwa 0·1 % zu hohe Werte erhalten. Da in der Verunreinigung hauptsächlich Eisen nachgewiesen wurde, so dürfte dies in einer Gewichtsänderung der verunreinigenden Verbindung durch das Ausglühen und infolgedessen zu klein angenommener Korrektur seinen Grund haben. Da der Fehler sämtliche Bestimmungen in ungefähr gleicher Weise beeinflusst, wurden die Versuche trotzdem verwertet. Jedenfalls ist es aber empfehlenswerter, auf die Reinheit des Silbercarbonats die grösstmögliche Sorgfalt zu verwenden.

Bestimmung des Resorcins. Das Resorcin kann wegen seiner Flüchtigkeit durch Eindampfen seiner Lösung nicht zur Wägung gebracht werden. Man kann es jedoch leicht durch Äther seiner wässerigen Lösung entziehen. Zu diesem Zwecke wird die gewogene Lösung in einem Kolben von der in Fig. 3 bezeichneten Form vorerst mit Natronlauge titriert, um den Salzsäuregehalt zu bestimmen. Dann setzt man 100 g reines kristallisiertes Chlornatrium hinzu, füllt den ungefähr 300 ccm fassenden untern Teil mit Wasser bis zum engern Verbindungsstück auf und schüttelt mit 25 ccm frisch destilliertem Äther kräftig durch. Durch den Zusatz von Chlornatrium erreicht man, dass sich Äther und Wasser fast gar nicht gegenseitig lösen. Es zeigte sich, dass unter diesen Umständen bei einmaligem Ausschütteln $^3/_4$ des Resorcins aus der wässerigen in die ätherische Schicht übergehen. Man kann also sicher sein, dass man nach zehnmaligem Ausschütteln, wie es bei den Versuchen geschah, alles Resorcin in der ätherischen Lösung hat. Diese ätherische Lösung trocknet beim Eindampfen zu einem



Fig. 3.

Sirup ein, welcher sich mit einiger Mühe wohl zu einem feinen Pulver zerreiben lässt, doch hält dieses auch bei allerfeinster Verteilung die letzten Spuren Äther und Wasser so hartnäckig zurück, dass es auf keine Weise gelang, diese bei gewöhnlicher Temperatur zu entfernen. Schliesslich wurde folgendes Verfahren angewendet, welches vollkommen zufriedenstellende Resultate gab. Die abgeheberte ätherische Lösung wurde mit Hilfe des Trichters *a* (Fig. 4) durch ein Papierfilter (behufs Zurückhaltens von eventuell mitgenommenen Tröpfchen Natriumchloridlösung) direkt in das Gefäss *b* filtriert, durch welches mittels einer Wasserluftpumpe ein Luftstrom gesaugt wurde. Das Gefäss wird während dieser Manipulation in lauwarmes (30—35°) Wasser gesetzt. Nachdem so der Äther zum grössten Teil verdampft ist, setzt man das Gefäss in ein eng anschliessendes, doppelwandiges cylindrisches Heizbad aus Kupferblech, welches Xylol enthält, und erhitzt es auf den Siedepunkt des Xylols (139°). Man leitet während des Erhitzens durch die Röhren *c* und *d* trockenes Wasserstoffgas durch den Apparat und kühlt zugleich das *d* umgebende weitere Rohr mittels eines darauf montierten (in der Zeichnung weggelassenen) kleinen Kühlers. Der durch das geschmolzene Resorcin (Schmelzpunkt 118°) tretende Wasserstoffstrom führt die Reste des darin enthaltenen Äthers und Wassers mit sich, welche sich in dem unter dem Kühler befindlichen Sack ansammeln. Diese werden von dort zeitweise durch gelindes Erwärmen in einem Luftstrom entfernt, wobei man natürlich den Apparat vorher aus dem Heizbad herausnehmen und abkühlen lassen muss; diese Manipulationen wurden so lange wiederholt, bis sich in dem Kühler keine Spur eines Feuchtigkeitsbeschlags mehr zeigt. Die Differenz des jetzigen und des ursprünglichen Gewichts des Apparats[1]) gibt die Menge des Resorcins. Zu beachten ist jedoch, dass das im Handel erhältliche reine kristallisierte Chlornatrium auf seiner Oberfläche geringe Mengen in Äther löslicher, fett- oder harzartiger Substanzen enthält. Für 100 g des zu meinen Versuchen verwendeten kristallisierten Natriumchlorids wurde diese Verunreinigung durch in der soeben beschriebenen Weise vorgenommenes zehnmaliges

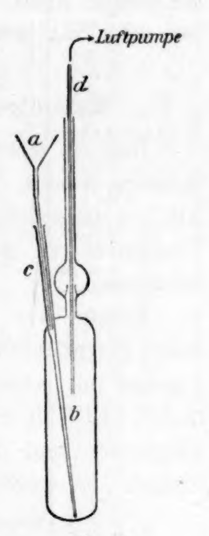


Fig. 4.

[1]) Die Wägungen wurden unter Zuhilfenahme eines ganz gleichen Taragefässes ausgeführt.

Ausschütteln mit Äther zu 0·0033 g gefunden und als Korrektur in Abzug gebracht. Als dann das Ausschütteln weitere zehn Male fortgesetzt wurde, ergab sich als Rückstand nur mehr 0·0001 g, als Beweis, dass gesättigte Chlornatriumlösung keine wägbare Menge Chlornatrium an Äther abgibt. Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser Methode mögen folgende Zahlen dienen.

1. 1·2356, bzw. 1·1924 g Resorcin wurden in Wasser, bzw. norm. Salzsäure gelöst und in dieser Lösung in der angegebenen Weise das Resorcin bestimmt. Es wurden gefunden 1·2359, bzw. 1·1935 g.

2. 38·490 g Resorcin wurden in 604·625 g ca. dreimal-normaler Salzsäure gelöst; 1 g dieser Lösung enthielt daher 0·059849 g Resorcin. In 93·095 g dieser Lösung wurden 5·5718 g Resorcin gefunden, in 1 g also 0·059851 g.

3. 16·860 g Resorcin wurden in 737·090 g ca. norm. Salzsäure gelöst, 1 g Lösung enthält somit 0·022 362 g Resorcin. Aus 111·055, bzw. 41·702 g Lösung wurden erhalten 2·4823, bzw. 0·9326 g Resorcin, was auf 1 g Lösung bezogen 0·022 352, bzw. 0·022 364 g Resorcin ergibt.

Elektrolyse der Salzsäure bei Gegenwart von Mannit.

Der zu den Versuchen benutzte Mannit wurde aus käuflichem reinsten Mannit durch zweimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol dargestellt. 8·2 g dieses Mannits gaben beim Veraschen einen Rückstand von 0·0002 g; derselbe enthielt also keine anorganischen Substanzen.

Vorerst war festzustellen, dass Mannit selbst unter dem Einfluss einer Potentialdifferenz nicht wandert. Zu diesem Zweck wurde der Apparat mit wässeriger Mannitlösung gefüllt und zwischen den Elektroden 110 Volt eingeschaltet. Nach $10^1/_2$ Stunden wurde die Schaltung aufgehoben und der Mannitgehalt der Lösung durch Eindampfen bestimmt. Es wurde gefunden in 1 g der:

ursprünglichen Lösung	0·10791 g	Mannit
indifferenten Lösung	0·10796	„
Kathodenlösung	0·10786	„
Anodenlösung	0·10794	„

Die Voltameterschale hatte um 0·004 g an Gewicht zugenommen. Eine Wanderung des Mannits ist demnach nicht zu erkennen.

Nach Erledigung dieser Vorfrage wurde zu den eigentlichen Versuchen geschritten. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. Die Angaben sind ohne weiteres klar. Die Konzentrationsänderungen sowohl, als die daraus berechneten Überführungszahlen sind auf Mannit bezogen. Die Überführungszahlen wurden durch Division der an der betreffenden Elektrode gefundenen Konzentrationsabnahme

Tabelle 3.

Salzsäure mit Mannit.

Auf 1 g Wasser 0·036 637 g HCl. 1 ccm = 0·035 282 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung
HCl	0·034523	0·034484	0·030108	0·021306	3·1990	3·1939	3·4099	2·9700	6·0825	3·6952	— 0·0051	— 0·4399	— 2·3873
Mannit	0·023171	0·023181	0·023203	0·023538	2·1471	2·1471	2 2888	2·2888	4·0824	4·0824	—	—	—
Wasser	0·942306	0·942335	0·946689	0·955156	87·3172	87·2790	93·0797	93·4082	166·0209	165·6644	— 0·0382	+ 0·3285	— 0·3565

Zeitdauer 7 Stdn. 30 Min. Ausgeschiedenes Ag 8·366 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8444

Stromstärke 0·28 Amp. „ „ 0·077 513 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1556

Zersetzte HCl 0·077 546 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0{\cdot}065\,48x - 0{\cdot}012\,07y = 0{\cdot}019\,01$ (für $x = 1$, $y = 3{\cdot}85$).

Tabelle 4.

Salzsäure mit Mannit.

Auf 1 g Wasser 0·036 635 g HCl. 1 ccm = 0·034 661 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung
HCl	0·033587	0·033586	0·029319	0·020914	3·1666	3·1654	3·3365	2·9090	6·0322	3·7023	— 0·0012	— 0·4275	— 2·3299
Mannit	0·049617	0·049636	0·049679	0·050339	4·6781	4·6781	4·9291	4·9291	8·9112	8·9112	—	—	—
Wasser	0·916796	0·916778	0·921002	0·928747	86·4392	86·4065	91·0770	91·4029	164·6564	164·4125	— 0·0327	+ 0·3259	— 0·2439

Zeitdauer 7 Stdn. 20 Min. Ausgeschiedenes Ag 8·164 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8450

Stromstärke 0·28 Amp. „ „ 0·075 642 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1550

Zersetzte HCl 0·075 630 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0{\cdot}063\,90x - 0{\cdot}011\,73y = 0{\cdot}015\,81$ (für $x = 1$, $y = 4{\cdot}10$).

Tabelle 5.

Salzsäure mit Mannit.

Auf 1 g Wasser 0·090 205 g *HCl*. 1 ccm = 0·084 436 g *HCl*.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung
HCl	0·080851	0·080799	0·074980	0·064747	7·6955	7·6924	8·0752	7·4810	14·4678	11·3584	− 0·0031	− 0·5942	− 3·1094
Mannit	0·022850	0·022844	0·022875	0·023308	2·1749	2·1749	2·2822	2·2822	4·0889	4·0889	—	—	—
Wasser	0·896299	0·896357	0·902145	0·911945	85·3112	85·3377	89·5200	90·0418	160·3885	159·9817	+ 0·0265	+ 0·5218	− 0·4068

Zeitdauer 8 Stdn. 50 Min. Ausgeschiedenes *Ag* 11·000 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8396

Stromstärke 0·31 Amp. „ „ 0·101 93 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1604

Zersetzte *HCl* 0·101 58 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0{\cdot}085\,28x - 0{\cdot}016\,30y = 0{\cdot}025\,77$ (für $x = 1$, $y = 3{\cdot}65$).

Tabelle 6.

Salzsäure mit Mannit.

Auf 1 g Wasser 0·090 191 g *HCl*. 1 ccm = 0·082 569 g *HCl*.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung
HCl	0·078110	0·078076	0·070582	0·061034	7·4322	7·4282	5·4148	4·8770	12·2610	9·3833	− 0·0040	− 0·5378	− 2·8777
Mannit	0·055834	0·055838	0·056019	0·057007	5·3125	5·3125	3·8706	3·8706	8·7643	8·7643	—	—	—
Wasser	0·866056	0·866086	0·873399	0·881959	82·4037	82·4003	60·0379	60·3714	135·9454	135·5924	− 0·0034	+ 0·3335	− 0·3530

Zeitdauer 8 Stdn. Ausgeschiedenes *Ag* 10·085 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8425

Stromstärke 0·32 Amp. „ „ 0·093 44 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1575

Zersetzte *HCl* 0·093 80 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0{\cdot}078\,93x - 0{\cdot}014\,75y = 0{\cdot}019\,05$ (für $x = 1$, $y = 4{\cdot}06$).

Tabelle 7.

Salzsäure mit Mannit.

Auf 1 g Wasser 0·090191 g HCl. 1 ccm = 0·082569 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung
HCl	0·078110	0·078040	0·065867	0·051956	7·4299	7·4259	5·3055	4·4537	12·9569	8·3529	— 0·0040	— 0·8518	— 4·6040
Mannit	0·055834	0·055812	0·056086	0·057610	5·3109	5·3109	3·7925	3·7925	9·2619	9·2616	—	—	—
Wasser	0·866056	0·866148	0·878047	0·890434	82·3789	82·4182	58·8264	59·4038	143·6638	143·1552	+ 0·0393	+ 0·5774	— 0·5086

Zeitdauer 12 Stdn. 30 Min. Ausgeschiedenes Ag 16·157 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8439

Stromstärke 0·32 Amp. „ „ 0·014971 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1561

Zersetzte HCl 0·14976 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·12628x - 0·02336y = 0·03014$ (für $x = 1$, $y = 4·11$).

Tabelle 8.

Salzsäure mit Mannit.

Auf 1 g Wasser 0·090208 g HCl. 1 ccm = 0·079418 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung	indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung
HCl	0·073890	0·073822	0·064632	0·051173	7·1557	7·1500	5·3110	4·6277	11·5885	7·8127	— 0·0057	— 0·6833	— 3·7758
Mannit	0·107005	0·106993	0·107420	0·109923	10·3626	10·3626	7·6914	7·6914	16·7820	16·7820	—	—	—
Wasser	0·819105	0·819185	0·827948	0·838904	79·3238	79·3424	58·8763	59·3059	128·4633	128·0773	+ 0·0186	+ 0·4296	— 0·3860

Zeitdauer 11 Stdn. Ausgeschiedenes Ag 13·221 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8468

Stromstärke 0·3 Amp. „ „ 0·12250 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1532

Zersetzte HCl 0·12246 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·10356x - 0·01874y = 0·02264$ (für $x = 1$, $y = 4·32$).

durch die Summe der Konzentrationsabnahmen an beiden Elektroden berechnet.

Aus den vorstehenden Tabellen ist ersichtlich, dass die Menge des Wassers in jedem Falle während der Elektrolyse an der Kathode zu- und an der Anode innerhalb der Versuchsfehler um denselben Betrag abnahm. Nimmt man an, dass der Mannit selbst auch bei Gegenwart von Salzsäure nicht wandert — für rein wässerige Lösung wurde es direkt bewiesen — so ist also hieraus zu schliessen, dass der zur Kathode wandernde Wasserstoff Wasser zur Kathode führt, und zwar mehr, als das von der Kathode wegwandernde Chlor mit sich wegführt. Da die zur Kathode gewanderte Wasserstoff-, bzw. die von dort weggewanderte Chlormenge durch die Konzentrationsabnahme der Salzsäure an der Anode, bzw. Kathode gegeben sind, so kann man, wenn man die mit je einem Wasserstoff-, bzw. Chlorion gewanderte Wassermenge mit x, bzw. mit y bezeichnet, eine Gleichung aufstellen, aus welcher, wenn die Hydratation des einen Ions als bekannt vorausgesetzt wird, die des andern berechnet werden kann. In den Tabellen wurde angenommen, dass ein Wasserstoffion mit einem Molekül Wasser wandert, und daraus die Anzahl Moleküle Wasser berechnet, mit denen ein Atom Chlor wandern muss, um die Konzentrationsänderung des Wassers an den Elektroden zu erklären.

Auf die Diskussion der Resultate werde ich nach der Mitteilung der Versuche mit Resorcin eingehen, doch möchte ich hier noch darauf hinweisen, dass die relative Hydratation der Ionen sich, wie ja vorauszusehen war, von der Zeitdauer der Elektrolyse unabhängig erweist, wie die Versuche Tabelle 6 und 7, bei welchen dieselbe Lösung, jedoch verschieden lange, elektrolysiert wurde, beweisen.

Elektrolyse der Salzsäure bei Gegenwart von Resorcin.

Die Versuche wurden mit käuflichem, reinem Resorcin angestellt. Bei den ersten Versuchen konnten keine brauchbaren Resultate erhalten werden. Ich schrieb dies einer reduzierenden Wirkung des nascierenden Wasserstoffs auf das Resorcin zu und schloss diese dadurch aus, dass ich die Kathodenlösung mit einer spezifisch leichtern reinen Salzsäurelösung überschichtete. Zu diesem Zwecke wurde zuerst der Kathodenteil mit der nötigen Menge Salzsäure, dann der mittlere und der Anodenteil mit der Resorcinlösung gefüllt und nun der Schliff c so weit geöffnet, dass die Resorcin-Salzsäurelösung tropfenweise in den Kathodenteil trat und dabei die darüber befindliche Salzsäure in den erweiterten Ansatz hob. Es konnte so eine sehr scharfe Schichtung erreicht wer-

Tabelle 9.

Salzsäure mit Resorcin.

Auf 1 g Wasser 0·040594 g HCl. 1 ccm = 0·038904 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der ursprüngl. Lösung	pro g der indiff. Lösung	pro g der Kathoden-Lösung	pro g der Anoden-Lösung	der gesamten indiff. Lösung vor der Elektrolyse	der gesamten indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	Konzentrationsänderung der gesamten indiff. Lösung	Konzentrationsänderung der gesamten Kathoden-Lösung	Konzentrationsänderung der gesamten Anoden-Lösung
HCl	0·038146	0·038103	0·028804	0·025866	3·5646	3·5648	3·1518	2·7298	6·7386	4·5028	+ 0·0002	— 0·4220	— 2·2358
Resorcin	0·022150	0·022123	0·011632	0·022476	2·0698	2·0698	1·1023	1·1023	3·9128	3·9128	—	—	—
Wasser	0·939704	0·939774	0·959564	0·951658	87·8103	87·9204	90·5361	90·9639	165·9988	165·6734	+ 0·1101	+ 0·4278	— 0·3254

Zeitdauer 6 Stdn. 45 Min. Ausgeschiedenes Ag 7·878 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8412

Stromstärke 0·29 Amp. „ „ 0·072993 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1588

Zersetzte HCl 0·072900 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·06132x - 0·01158y = 0·02090$ (für $x = 1$, $y = 3·49$).

Tabelle 10.

Salzsäure mit Resorcin.

Auf 1 g Wasser 0·040594 g HCl. 1 ccm = 0·038280 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der ursprüngl. Lösung	pro g der indiff. Lösung	pro g der Kathoden-Lösung	pro g der Anoden-Lösung	der gesamten indiff. Lösung vor der Elektrolyse	der gesamten indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	Konzentrationsänderung der gesamten indiff. Lösung	Konzentrationsänderung der gesamten Kathoden-Lösung	Konzentrationsänderung der gesamten Anoden-Lösung
HCl	0·037398	0·037368	0·030611	0·025580	3·5084	3·5105	3·3647	2·9567	6·6621	4·4908	+ 0·0021	— 0·4080	— 2·1713
Resorcin	0·041339	0·041282	0·022368	0·041947	3·8782	3·8782	2·1605	2·1605	7·3642	7·3642	—	—	—
Wasser	0·921263	0·921350	0·947021	0·932473	86·4279	86·5593	91·1348	91·4958	164·1155	163·7050	+ 0·1314	+ 0·3610	— 0·4105

Zeitdauer 6 Stdn. 45 Min. Ausgeschiedenes Ag 7·621 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8418

Stromstärke 0·28 Amp. „ „ 0·070620 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1582

Zersetzte HCl 0·070746 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·05955x - 0·01119y = 0·02141$ (für $x = 1$, $y = 3·41$).

Tabelle 11.

Salzsäure mit Resorcin.

Auf 1 g Wasser 0·040586 g HCl. 1 ccm = 0·036335 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff.	Kathoden-	Anoden-	indiff. Lösung		Kathodenlösung		Anodenlösung		indiff.	Kathoden-	Anoden-
		Lösung			vor	nach	vor	nach	vor	nach		Lösung	
					der Elektrolyse								
HCl	0·035047	0·035025	0·032265	0·022243	3·3326	3·3320	3·5349	3·0938	6·3398	3·9585	— 0·0006	— 0·4411	— 2·3813
Resorcin	0·101420	0·101381	0·054699	0·103090	9·6443	9·6443	5·2448	5·2448	18·3468	18·3468	—	—	—
Wasser	0·863533	0·863594	0·913036	0·874667	82·1157	82·1537	87·1079	87·5654	156·2125	155·6647	+ 0·0380	+ 0·4575	— 0·5478

Zeitdauer 7 Stdn. 40 Min. Ausgeschiedenes Ag 8·340 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8437

Stromstärke 0·27 Amp. „ „ 0·077273 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1563

Zersetzte HCl 0·077428 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·06531x - 0·01210y = 0·02789$ (für $x = 1$, $y = 3·09$).

Tabelle 12.

Salzsäure mit Resorcin.

Auf 1 g Wasser 0·040600 g HCl. 1 ccm = 0·033917 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff.	Kathoden-	Anoden-	indiff. Lösung		Kathodenlösung		Anodenlösung		indiff.	Kathoden-	Anoden-
		Lösung			vor	nach	vor	nach	vor	nach		Lösung	
					der Elektrolyse								
HCl	0·032271	0·032209	0·030821	0·019589	3·1164	3·1132	3·4109	2·9714	5·9079	3·5282	— 0·0032	— 0·4395	— 2·3797
Resorcin	0·172870	0·172719	0·092591	0·175712	16·6947	16·6947	8·9267	8·9267	31·6479	31·6479	—	—	—
Wasser	0·794859	0·795072	0·876588	0·804699	76·7626	76·8511	84·0444	84·5279	145·5177	144·9359	+ 0·0885	+ 0·4835	— 0·5818

Zeitdauer 8 Stdn. Ausgeschiedenes Ag 8·334 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8441

Stromstärke 0·26 Amp. „ „ 0·077230 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1559

Zersetzte HCl 0·077326 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·06527x - 0·01206y = 0·02956$ (für $x = 1$, $y = 2·96$).

Tabelle 13.

Salzsäure mit Resorcin.

Auf 1 g Wasser 0·112 88 g HCl. 1 ccm = 0·103 190 g HCl.

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff.	Kathoden-	Anoden-	indiff. Lösung vor	indiff. Lösung nach	Kathodenlösung vor	Kathodenlösung nach	Anodenlösung vor	Anodenlösung nach	indiff.	Kathoden-	Anoden-
	Lösung				der Elektrolyse						Lösung		
HCl	0·098260	0·098167	0·087641	0·083329	9·4838	9·4851	9·2908	8·7132	17·9678	14·9337	+ 0·0013	— 0·5776	— 3·0341
Resorcin	0·031240	0·031207	0·016281	0·031875	3·0152	3·0152	1·6186	1·6186	5·7125	5·7125	—	—	—
Wasser	0·870500	0·870626	0·896078	0·884796	84·0183	84·1217	88·4922	89·1152	159·1783	158·5688	+ 0·1034	+ 0·6230	— 0·6095

Zeitdauer 8 Stdn. 35 Min. Ausgeschiedenes Ag 10·704 g. Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8401

Stromstärke 0·31 Amp. „ „ 0·099 180 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1599

Zersetzte HCl 0·0990 60 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·083\,22x - 0·015\,85y = 0·034\,20$ (für $x = 1$, $y = 3·09$).

Tabelle 14.

Salzsäure mit Resorcin.

Auf 1 g Wasser 0·112 86 g HCl 1 ccm = 0·100 630 g HCl

	Zusammensetzung pro g der				Zusammensetzung der gesamten						Konzentrationsänderung der gesamten		
	ursprüngl.	indiff.	Kathoden-	Anoden-	indiff. Lösung vor	indiff. Lösung nach	Kathodenlösung vor	Kathodenlösung nach	Anodenlösung vor	Anodenlösung nach	indiff.	Kathoden-	Anoden-
	Lösung				der Elektrolyse						Lösung		
HCl	0·095417	0·095384	0·092066	0·080575	9·2366	9·2500	9·2875	8·7032	17·5060	14·4872	+ 0·0134	— 0·5843	— 3·0188
Resorcin	0·059147	0·059041	0·029381	0·060354	5·7255	5·7255	2·7775	2·7775	10·8515	10·8515	—	—	—
Wasser	0·845436	0·845575	0·878553	0·859071	81·8394	82·0015	82·4912	83·0783	155·1094	154·4603	+ 0·1621	+ 0·5871	— 0·6491

Zeitdauer 8 Stdn. 35 Min. Ausgeschiedenes Ag 10·665 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8378

Stromstärke 0·31 Amp. „ „ 0·098820 g-Äquiv. „ „ Cl' 0·1622

Zersetzte HCl 0·098 825 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge $0·082\,80x - 0·016\,02y = 0·034\,30$ (für $x = 1$, $y = 3·03$).

Tabelle 15.

Salzsäure mit Resorcin.

Auf 1 g Wasser 0·112 89 g HCl. 1 ccm = 0·095 452 g HCl

	Zusammensetzung pro g der ursprüngl. Lösung	indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung	der gesamten indiff. Lösung vor der Elektrolyse	indiff. Lösung nach der Elektrolyse	Kathodenlösung vor der Elektrolyse	Kathodenlösung nach der Elektrolyse	Anodenlösung vor der Elektrolyse	Anodenlösung nach der Elektrolyse	Konzentrationsänderung der gesamten indiff. Lösung	Kathoden-Lösung	Anoden-Lösung
HCl	0·089810	0·089725	0·089280	0·074598	8·7715	8·7729	9·5773	8·9886	16·3374	13·2899	+ 0·0014	— 0·5887	— 3·0475
Resorcin	0·114587	0·114457	0·061340	0·117003	11·1913	11·1913	6·1757	6·1757	20·8445	20·8445	—	—	—
Wasser	0·795603	0·795818	0·849380	0·808399	77·7037	77·8138	84·8482	85·5497	144·7282	144·0196	+ 0·1101	+ 0·7015	— 0·7086

Zeitdauer 8 Stdn. 40 Min. Ausgeschiedenes Ag 10·750 g Überführungszahl des $H^{\cdot}$ 0·8381

Stromstärke 0·31 Amp. „ „ 0·099610 g-Äquiy. „ „ Cl' 0·1619

Zersetzte HCl 0·099 733 g-Äquiv. Gewanderte Wassermenge 0·083 59x — 0·016 15y = 0·039 13 (für x = 1, für = 2·75).

den. Die Resultate der Versuche sind in den vorstehenden Tabellen zusammengestellt.

Die Daten der vorstehenden Tabellen ergeben im grossen und ganzen dasselbe Bild, wie die Versuche mit Mannit, nur die indifferente Lösung weist im allgemeinen grössere Konzentrationsänderungen auf. Es hängt dies offenbar damit zusammen, dass hier wahrscheinlich die Diffusion des Resorcins infolge der Überschichtung mit reiner Salzsäure etwas störend eingreift, doch dürfte dieser Umstand die Resultate nicht wesentlich beeinflussen.

Diskussion der Resultate.

Um die Ergebnisse dieser Arbeit besser übersehen zu können, stelle ich die gefundenen Überführungszahlen und die mit den Ionen gewanderten Wassermengen in der folgenden Tabelle (auf Seite 581) zusammen.

Es lässt sich aus diesen Zahlen zunächst ersehen, dass sich die mit den Ionen wandernde Wassermenge als von der Konzentration des Nichtelektrolyten abhängig erweist. Man kann dies am besten in der graphischen Darstellung erkennen. In Fig. 5 ist als Abszisse die in 1 g Lösung enthaltene Menge des Nichtelektrolyten (Mannit, bzw. Resorcin) und als Ordinate die Grösse y (für $x = 1$), d. h. die unter der Voraussetzung, dass das Wasserstoffion mit einem Molekül Wasser

Tabelle 16.

g Mannit, bzw. Resorcin in 1 g Lösung	Überführungszahl $H^{\cdot}$	Überführungszahl Cl'	Mol. Wasser verbunden mit $H^{\cdot}$	Mol. Wasser verbunden mit Cl'
Salzsäure mit Mannit (auf 1 g Wasser 0·036 637 g *HCl*).				
0	0·8439	0·1561	1	3·6
0·023171	0·8444	0·1556	1	3·85
0·049617	0·8450	0·1550	1	4·10
Salzsäure mit Mannit (auf 1 g Wasser 0·090 199 g *HCl*).				
0	0·8367	0·1633	1	3·3
0·022850	0·8696	0·1604	1	3·65
0·055834	0·8432	0·1568	1	4·09 [1]
0·107005	0·8468	0·1532	1	4·32
Salzsäure mit Resorcin (auf 1 g Wasser 0·040 593 g *HCl*).				
0	0·8403	0·1597	1	3·6
0·022150	0·8412	0·1588	1	3·49
0·041339	0·8418	0·1582	1	3·41
0·101420	0·8437	0·1563	1	3·09
0·172870	0·8441	0·1559	1	2·96
Salzsäure mit Resorcin (auf 1 g Wasser 0·112 88 g *HCl*).				
0	0·8375	0·1625	1	3·3
0·031240	0·8401	0·1599	1	3·09
0·059147	0·8378	0·1622	1	3·03
0·114587	0·8381	0·1619	1	2·75

Fig. 5.

wandert, für das Chlorion berechnete Anzahl gebundener Wassermoleküle aufgetragen. Verlängert man die Kurven bis zur Ordinatenachse, was natürlich nur mit einer gewissen Unsicherheit geschehen kann, so erhält man jenen Wert der relativen Hydratation, welcher sich bei unendlich kleinem Gehalt der Salzsäure an dem Nichtelektrolyten ergeben würde. Es war leider nicht möglich, verdünntere, als ungefähr 2%ige Lösungen der Nichtelektrolyte genügend genau zu analysieren und die Extrapolation dadurch sicherer auszuführen, auch kann ich bei der

[1]) Mittelwert aus den Daten der Tabelle 6 und 7.

einen Versuchsreihe mit Mannit nur das Ergebnis mit zwei Mannitkonzentrationen angeben, da ein mit grösserer Konzentration angestellter, missglückter Versuch nicht mehr wiederholt werden konnte, doch dürften auch die wenigen Daten genügen, um es zumindest sehr wahrscheinlich zu machen, dass der Grad der Hydratation bei unendlich kleinem Gehalt an Nichtelektrolyt von der Natur desselben unabhängig gefunden wird. Es ist dieses Resultat darum wichtig, weil dadurch bewiesen wird, dass man es hier nicht mit einer scheinbaren Hydratation zu tun hat, dadurch bewirkt, dass der Nichtelektrolyt mit den Ionen wandert. Ein ferneres wichtiges Resultat, welches sich aus der Figur ergibt, ist, dass das Verhältnis der Hydratation des Cl'-Ions zu der des $H^{\cdot}$-Ions mit der Verdünnung der Salzsäure wächst; während sich dasselbe für Salzsäure, die auf 1 g Wasser 0·113 g HCl enthält, zu ungefähr 3·3 ergibt, scheint es für Salzsäure von einem Gehalt von 0·0406 g HCl auf 1 g Wasser ungefähr 3·6 zu betragen. Nimmt man in erster Annäherung eine lineare Abhängigkeit des Hydratationsverhältnisses von der Salzsäurekonzentration an, so erhält man für unendlich verdünnte Salzsäure 3·8, einen Wert, dessen Abweichung von der runden Zahl 4 sowohl den Versuchsfehlern, als auch der jedenfalls unsichern Extrapolation zugeschrieben werden kann. Man wird daher, natürlich bis auf weiteres nur mit Vorbehalt, annehmen können, dass in unendlich verdünnter Lösung das Chlorion mit vier Molekülen Wasser wandert, wenn für das Wasserstoffion als gebundene Menge ein Molekül Wasser angenommen wird.

Aus dieser Veränderlichkeit der relativen Hydratation der Ionen mit der Konzentration der Salzsäure muss mit Notwendigkeit geschlossen werden, dass die Hydratation in Lösungen endlicher Salzsäurekonzentration keine vollständige sein kann. Die Zunahme des Hydratationsverhältnisses mit der Verdünnung kann nämlich nur die Folge des Rückganges der Hydratation des einen Ions — was aber als ausgeschlossen bezeichnet werden muss — oder der zunehmenden Hydratation des andern Ions, oder endlich der zunehmenden Hydratation beider Ionen sein, in welch letzterm Falle aber diese Zunahme für das eine Ion eine grössere sein muss, als für das andere. Eine solche mit der Verdünnung zunehmende Hydratation kann nun auf dreierlei Weise erklärt werden. Entweder werden durch die Verdünnung freie Elementarionen mehr und mehr hydratisiert, oder wasserärmere Ionenhydrate gehen in wasserreichere über, oder endlich Ionenkomplexe mit undissociierten Elektrolytmolekülen zerfallen zugunsten der Ionenhydrate. Eine Entscheidung, welche dieser Möglichkeiten der Wahrheit am

nächsten kommt, lässt sich zurzeit nicht treffen. Ich möchte noch darauf hinweisen, dass die relativ stärkere Zunahme der Hydratation der Chlorionen durch die Verdünnung mit der Theorie im Einklang steht. Da nämlich die Chlorionen rund viermal soviel Wasser binden, als die Wasserstoffionen, so muss im Sinne des Massenwirkungsgesetzes das Wasser, falls die Wirkung im Sinne der einfachen Gleichungen:

$$H^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot}, H_2O$$

und:

$$Cl' + 4H_2O \rightleftarrows Cl', 4H_2O$$

erfolgt, im ersten Falle der ersten, im zweiten Falle der vierten Potenz seiner Konzentration proportional wirken, also eine Verschiebung der relativen Hydratation im gefundenen Sinne hervorrufen. Es ist auf Grund dieser Betrachtung vorauszusehen, dass in Fällen, wo das Hydratationsverhältnis gleich 1 ist, eine Verschiebung desselben mit der Konzentration des Elektrolyten nicht eintreten wird.

Diese auf die graphische Darstellung basierten Betrachtungen wurden unter der ganz speziellen Annahme durchgeführt, dass das Wasserstoffion mit einem Molekül Wasser wandert; wir können uns jedoch leicht von dieser Annahme frei machen. Schreibt man nämlich die unter den Tabellen für x und y gegebenen Gleichungen so, dass der Koeffizient von y gleich 1 werde, so gelangt man zu folgenden Tabellen:

Salzsäure mit Mannit (auf 1 g Wasser 0·036 637 g HCl).

g Mannit, bzw. Resorcin in 1 g Lösung		
0·023171	$5·425\ x - y$	$= 1·575$
0·049617	$5·448\ x - y$	$= 1·347$

Salzsäure mit Mannit (auf 1 g Wasser 0·090199 g HCl).

0·022850	$5·232\ x - y$	$= 1·581$
0·055834	$5·351\ x - y$	$= 1·292$
0·055834	$5·406\ x - y$	$= 1·290$
0·107005	$5·527\ x - y$	$= 1·209$

Salzsäure mit Resorcin (auf 1 g Wasser 0·040 593 g HCl).

0·022150	$5·295\ x - y$	$= 1·805$
0·041339	$5·322\ x - y$	$= 1·914$
0·101420	$5·398\ x - y$	$= 2·305$
0·172870	$5·412\ x - y$	$= 2·452$

Salzsäure mit Resorcin (auf 1 g Wasser 0·112 88 g HCl).

0·031240	$5·251\ x - y$	$= 2·158$
0·059147	$5·169\ x - y$	$= 2·141$
0·114587	$5·176\ x - y$	$= 2·423$

Wie ersichtlich, ändern sich die Konstanten dieser Gleichungen in ziemlich regelmässiger Weise mit der Konzentration des Nichtelektro-

lyten und lassen daher eine Extrapolation auf die Konzentration 0 des Nichtelektrolyten zu. Nur in der zweiten Versuchsreihe mit Resorcin ist eine Unregelmässigkeit vorhanden, welche, wie es scheint, einem störenden Fehler beim ersten Versuch dieser Reihe zuzuschreiben ist. Ich habe deshalb bei der Extrapolation in dieser Reihe nur die zwei mit konzentrierterer Resorcinlösung angestellten Versuche berücksichtigt und die Extrapolation sowohl hier, als auch in der ersten Versuchsreihe mit Mannit linear ausgeführt. Man kommt auf diesem Wege zu folgenden Gleichungen, welche also den Zusammenhang zwischen x und y für den Fall darstellen, dass die Konzentration des Nichtelektrolyten gleich 0 ist.

0·036637 g HCl auf 1 g Wasser	(Mannit 0):	$5{\cdot}41\, x - y$	=	1·78	(1)
0·040593 „ „ 1 g „	(Resorcin 0):	$5{\cdot}26\, x - y$	=	1·64	(2)
0·090199 „ „ 1 g „	(Mannit 0):	$5{\cdot}13\, x - y$	=	1·90	(3)
0·11288 „ „ 1 g „	(Resorcin 0):	$5{\cdot}16\, x - y$	=	1·85	(4)

Für $x = 1$ erhält man aus diesen Gleichungen in der obigen Reihenfolge für y die Werte 3·63, 3·62, 3·23 und 3·31, welche mit den durch graphische Extrapolation direkt gefundenen übereinstimmen. Hätte man solche Gleichungen für mindestens drei geeignete Salzsäurekonzentrationen, so könnte man in der gleichen Weise, durch Extrapolation, mit ziemlicher Sicherheit eine Gleichung für den Zusammenhang zwischen x und y für unendlich kleine Salzsäurekonzentration ableiten; da sich die Versuche jedoch nur auf zwei genügend verschiedene Salzsäurekonzentrationen beziehen, so können wir dies nur unter der Annahme tun, dass sich die Koeffizienten mit der Salzsäurekonzentration linear ändern, welche Annahme sich aber wohl nicht zu weit von der Wirklichkeit entfernen wird. Extrapoliert man in dieser Weise und benutzt hierzu die Gleichungen (2) und (3), welche aus den Versuchsdaten am sichersten abzuleiten sind, so erhält man folgende Gleichung als Ausdruck der Beziehung zwischen x und y in einer Lösung, welche sowohl in bezug auf Salzsäure, als auch auf den Nichtelektrolyten unendlich verdünnt ist: $5{\cdot}37x - y = 1{\cdot}42$.

Aus dieser Gleichung lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen. Der Wert von y wird positiv oder 0 für Werte von $x \geqq 0{\cdot}27$. Da negative Werte von y keinen Sinn haben, so folgt hieraus, dass das Minimum von Wasser, welches an das Wasserstoffion gebunden sein muss, pro Atom desselben 0·27 Moleküle beträgt. Nun müsste in diesem Falle das Chlorion nicht hydratisiert sein, was, abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, der auf Seite 583 auf Grund des Massenwirkungsgesetzes gezogenen Folgerung widerspricht, wonach das Cl'-Ion mehr Wasser binden muss, als das $H^{\cdot}$-Ion. Damit $y > x$ sei, muss

$x > 0{\cdot}33$ sein. Aus der Gleichung berechnen sich für die verschiedenen möglichen Werte von x folgende Werte für y:

$$x = 0{\cdot}5 \qquad y = 1{\cdot}26$$
$$x = 1 \qquad y = 3{\cdot}95$$
$$x = 2 \qquad y = 9{\cdot}32$$
$$x = 3 \qquad y = 14{\cdot}69$$

Es ist wohl nur dem Zufall und einer gewissen Willkür bei der Extrapolation zuzuschreiben, dass der Wert $y = 3{\cdot}95$ für $x = 1$ der ganzen Zahl 4 so nahe kommt, doch dürfte es trotzdem nicht zu gewagt erscheinen, wenn man ihn als den wahrscheinlichsten der möglichen Werte bezeichnet und den Hydraten der Ionen $H^{\cdot}$ und Cl', bis eine Bestätigung auf anderm Wege möglich wird, die Formeln $H^{\cdot}, H_2O$ und $Cl', 4H_2O$ zuschreibt.

Wir haben zuerst den Einfluss der Konzentration des Nichtelektrolyten und dann jenen der Konzentration der Salzsäure dadurch eliminiert, dass wir die für endliche Konzentrationen gefundenen Werte auf unendliche Verdünnung extrapolierten. Es fragt sich nun, wie die Veränderlichkeit der gefundenen Hydratationswerte mit der Konzentration des Nichtelektrolyten zu erklären ist. Und da ist es höchst eigentümlich, dass Mannit die Hydratation des Chlorions, Resorcin die des Wasserstoffions zu begünstigen scheint. Ein solch ungleicher Einfluss dürfte nicht auf eine rein physikalische Beeinflussung des Mediums, in dem das Gleichgewicht herrscht, sondern auf eine chemische Einwirkung des Nichtelektrolyten auf die Ionen zurückzuführen sein, bei welcher der chemische Charakter der Ionen zur Geltung kommen kann, und ist es am einfachsten, anzunehmen, dass sich auch ein Teil des Nichtelektrolyten an die Ionen anlagert und durch seine teilweise Wanderung mit den Ionen jene scheinbare Änderung des Hydratationsverhältnisses bedingt, welche durch die Konzentrationsänderung des Nichtelektrolyten verursacht wird. Man hätte dann das Gleichgewicht in einer Lösung von endlicher Salzsäure- und Nichtelektrolytenkonzentration als eine Konkurrenz der Wasser- und Nichtelektrolytmoleküle um die Ionen der Salzsäure aufzufassen, bei welcher der überwiegend grössere Teil der Ionen von den Wassermolekülen und nur ein verhältnismässig kleiner Bruchteil von den Nichtelektrolytmolekülen gebunden wird. Bei zunehmender Verarmung der Lösung an Nichtelektrolyt muss sich das Gleichgewicht zugunsten der Wassermoleküle verschieben, bis bei unendlich kleiner Konzentration des Nichtelektrolyten nur das Wasser als Konkurrent übrig bleibt. Dadurch wird erklärlich, dass trotz der möglichen Anlagerung von Mannit, bzw. Resorcin an die Ionen

beide Nichtelektrolyte bei unendlich kleiner Konzentration zu demselben Hydratationswert führen.

Über die Grössenordnung des an die Ionen gebundenen Bruchteils des Nichtelektrolyten kann man sich durch folgende Betrachtung orientieren. Da eine Vergrösserung der Resorcinkonzentration die relative Hydratation der Chlorionen scheinbar vermindert, ist, wie man sich durch eine einfache Überlegung klar machen kann, anzunehmen, dass ein Teil des Resorcins in der Richtung der Chlorionen wandert. Dieser Teil wird jedenfalls um so grösser sein, je grösser der Resorcingehalt der Lösung ist. Wir wollen ihn für die konzentrierteste der benutzten Resorcinlösungen, nämlich für die 17·3 % Resorcin enthaltende Versuchslösung der Tabelle 12 berechnen. In diesem Versuch wurde für y der Wert 2·96 gefunden, während sich bei der Extrapolation auf unendlich kleinen Resorcingehalt der Wert $y = 3{\cdot}6$ ergab. Derselbe Wert 3·6 berechnet sich aus den Versuchsdaten der Tabelle 12, wenn man annimmt, dass der Resorcingehalt der Kathodenlösung infolge der Wanderung des Resorcins um 0·032 g zu niedrig, und der der Anodenlösung um ebensoviel zu hoch gefunden wurde. Da nun 0·032 g Resorcin 0·0003 g-Moleküle repräsentieren, und während der Wanderung dieser Resorcinmenge 0·0773 g-Moleküle Salzsäure zersetzt wurden, bzw. 0·0296 g-Moleküle Wasser wanderten, so ist hieraus zu ersehen, dass jedenfalls nur ein sehr geringer Teil der Ionen mit Resorcin, und der weitaus grössere mit Wasser wandert.

Die Richtigkeit der geschilderten Auffassung lässt sich auch experimentell prüfen. Da der Mannit die relative Hydratation des Wasserstoffs verkleinert, also im Sinne unserer Auffassung in der Richtung des Wasserstoffs, das Resorcin hingegen, wie wir oben annahmen, in der Richtung des Chlors wandert, so muss, wenn man eine Salzsäurelösung, welche beide Nichtelektrolyte gleichzeitig enthält, elektrolysiert, sich das Konzentrationsverhältnis der beiden Nichtelektrolyte verschieben, und zwar in der Weise, dass die relative Mannitkonzentration an der Kathode zu-, an der Anode hingegen abnimmt. Leider konnte ich diesen Kontrollversuch infolge der Notwendigkeit, die Versuche zu einem gegebenen Termin abzuschliessen, nicht mehr anstellen, werde aber in einer nächsten Mitteilung darüber berichten.

Wenn man die Annahme als berechtigt anerkennt, dass auch Nichtelektrolyte, wie Mannit und Resorcin, sich an die Ionen anlagern können, so wird man keinen Zweifel hegen, dass auch unzersetzte Elektrolytmoleküle, wie z. B. die Salzsäuremoleküle, dazu fähig sind, ist ja diese Annahme schon lange vorher zu dem Zwecke gemacht

worden, um die Veränderlichkeit der Überführungszahlen mit der Konzentration zu erklären. Man wird daher in Elektrolytlösungen mindestens Ionen zweierlei Gattung, nämlich Ionenhydrate und Ionen-Elektrolytkomplexe, vielleicht auch elementare Ionen haben, deren Menge aber, da selbst Nichtelektrolyte, wie Mannit und Resorcin, sich aller Wahrscheinlichkeit nach an die Ionen anlagern können, sehr gering zu sein scheint. Jedenfalls dürfte, da es wohl grosse Schwierigkeiten machen wird, über die Menge und Zusammensetzung der verschiedenen Ionenkomplexe näheres zu erfahren, die exakte rechnerische Behandlung des Gleichgewichts starker Elektrolyte vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes wohl noch in weiter Ferne liegen.

Aus dem Umstande, dass das Wasser an der Wanderung der Ionen teilnimmt, folgt, dass man bei der Bestimmung von Überführungszahlen in konzentrierten Lösungen einen merklichen Fehler begeht, wenn man die Konzentrationsänderungen auf das Wasser bezieht. Um die wirklichen Überführungszahlen zu erhalten, müssten die für Nichtelektrolytlösungen endlicher Konzentration gefundenen Überführungszahlen ebenso auf unendlich kleine Konzentration des Nichtelektrolyten extrapoliert werden, wie wir dies bei der Bestimmung der relativen Hydratation taten. Leider fallen, da man bei der Bestimmung von Überführungszahlen eine bedeutend grössere Genauigkeit anstrebt, die Versuchsfehler hier noch mehr ins Gewicht, als bei der Bestimmung des Hydratationsverhältnisses, so dass eine einigermassen sichere Bestimmung derselben auf diesem Wege schwierig ist. Dies zeigt sich auch in den Zahlen, die bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen gewonnen wurden. Denselben kann man im grossen ganzen folgendes entnehmen. In allen Fällen, ausgenommen die letzte Versuchsreihe mit Resorcin[1]), nimmt die Überführung des Chlors mit wachsender Konzentration des Nichtelektrolyten ab. Extrapoliert man auf unendlich kleine Konzentration des Nichtelektrolyten, was, da das Gesetz der Abnahme durch die unvermeidlichen Versuchsfehler stark entstellt ist, nur mit einiger Unsicherheit geschehen kann, so erhält man ungefähr jene Zahlen, welche als dem Gehalt 0 an Nichtelektrolyt entsprechend in die Zusammenstellung aufgenommen sind. Bei der letzten Versuchsreihe wurde die Extrapolation nur mit Berücksichtigung des zweiten und dritten Versuches ausgeführt. Man findet so für die Überführungszahl des Chlorions in auf 1 g Wasser 0·0366 g HCl enthaltender Salzsäure 0·156, und für eine Salzsäure, die auf 1 g Wasser 0·113 g HCl enthält, 0·163, welche Zahlen

[1]) Lässt man den ersten Versuch dieser Reihe als — wie schon auf S. 584 erwähnt — wahrscheinlich etwas fehlerhaft ausser Acht, so gilt die Regel auch hier.

jedoch leicht mit einem Fehler von 1 % oder vielleicht auch mehr behaftet sein können. Ein grosser Teil der Unsicherheiten, die in diesen Zahlen zum Ausdruck kommen, mag übrigens darauf zurückzuführen sein, dass die Temperatur bei diesen Versuchen nicht berücksichtigt wurde, und da ein Teil der Versuche im Sommer, ein anderer im Winter angestellt worden war, so kann zwischen einzelnen Versuchen sehr leicht eine Temperaturdifferenz von etwa 10° bestanden haben, was auf die Resultate nicht einflusslos geblieben sein dürfte. Die Zahlen haben daher infolge der unbestimmten Temperatur vorläufig nur orientierende Bedeutung.

Ich glaube in dieser Abhandlung gezeigt zu haben, dass eine verhältnismässig sichere Bestimmung der relativen Hydratation der Ionen auf dem eingeschlagenen Wege möglich ist. Um aber diese Frage auch nur für einen Elektrolyten in befriedigender Weise zu lösen, muss eine grosse Anzahl von sehr sorgfältigen Bestimmungen gemacht werden, da sämtliche Endresultate durch Extrapolation gewonnen werden müssen. Ich beabsichtige, diese Arbeit zunächst für andere Säuren in Angriff zu nehmen und später auch auf andere Elektrolyte auszudehnen.

Zusammenfassung der Resultate.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet und ein Apparat konstruiert, um Überführungszahlen zu messen, wobei das Hauptgewicht darauf gelegt wurde, sekundäre Wärmeströmungen möglichst zu vermeiden und möglichst grosse Konzentrationsänderungen zu erzielen.

Für zwei Nichtelektrolyte, Mannit und Resorcin, wurden genaue analytische Methoden ausgearbeitet, um die Frage entscheiden zu können, ob während der Elektrolyse von Salzsäure, bei Gegenwart dieser Nichtelektrolyte, das Wasser an der Wanderung der Ionen teilnimmt oder nicht. Die Frage wurde in bejahendem Sinne entschieden; es zeigte sich ferner, dass das Verhältnis der Hydratation beider Ionen sowohl von der Konzentration des Nichtelektrolyten, als auch von der der Salzsäure abhing. Durch Extrapolation ergab sich das wahrscheinliche Resultat, dass bei unendlich kleiner Konzentration des Nichtelektrolyten die gewanderte Wassermenge von der Natur desselben unabhängig ist. In konzentrierterer Salzsäure wurde ein kleinerer Wert für das Hydratationsverhältnis und somit auch für den Hydratationsgrad gefunden, als in verdünnter Säure; in unendlich verdünnter Lösung kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Chlorion mit vier Molekülen Wasser wandert, wenn das Wasserstoffion ein Molekül Wasser bindet.

Die Versuche wurden im I. chemischen Institut der königl. ungar. Universität in Budapest ausgeführt.

Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.

Von

H. Landolt.

(Zweite Mitteilung.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Im Jahre 1893 hatte ich in dieser Zeitschrift[1]) eine experimentelle Arbeit über die Frage veröffentlicht, ob bei chemischen Umsetzungen das Gesamtgewicht der beteiligten Körper ganz unverändert bleibt, oder ob kleine Abweichungen erkennbar sind. Die Möglichkeit solcher konnte entweder in dem Umstande vermutet werden, dass die Schwerkraft auf verschiedene Körper nicht mit gleicher Intensität wirkt, oder dass die Gesamtmasse eine Vermehrung, bzw. Verminderung erfahren hat. Das letztere war damals denkbar zufolge einer von Lothar Meyer aufgestellten Hypothese, nach welcher in die Zusammensetzung der chemischen Atome neben den Teilchen der Urmaterie auch der vielleicht nicht ganz gewichtslose Äther eingeht, dessen Menge sich bei der Reaktion möglicherweise ändert, und der durch die Gefässwandung hindurchtreten kann.

Die Versuche erstreckten sich auf Reaktionen, welche in wässeriger Lösung vor sich gehen. Die betreffenden Substanzen wurden getrennt in die beiden Schenkel ∩-förmiger Glasgefässe gebracht, deren Einfüllöffnungen man nachher zuschmolz, und zwar stellte man stets zwei solcher Apparate (*A* und *B*) von nahezu gleichem Gewicht und übereinstimmendem äussern Volumen her, welche auf die beiden Schalen der Wage zu stehen kamen. Es wurde nunmehr die Gewichtsdifferenz derselben bestimmt: 1. im anfänglichen Zustande, 2. nach Vornahme der Reaktion in Apparat *A* und 3. in *B*, wodurch doppelte Ausführung jedes Versuchs stattfand.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 1 (1893).

Die Untersuchung betraf folgende Umsetzungen, bei welchen der zweitgenannte Körper immer im Überschuss vorhanden war:

1. $Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = 2Ag + Fe_2(SO_4)_3$
2. $HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$
3. $2J + 2Na_2SO_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$
4. $C_2Cl_3H_3O_2 + KOH = CHCl_3 + CHKO_2 + H_2O$
5. $C_2Cl_3H_3O_2$ + Wasser (Lösungsvorgang).

In der nachstehenden Tabelle enthält Kolonne II Angaben über die an der Reaktion beteiligten Mengen Substanz, Kolonne V die beobachtete Gewichtsänderung in Milligrammen, Kolonne VI den anhaftenden mittlern Wägungsfehler[1]).

I	II		III	IV	V	VI
Reaktion	Reaktionsmasse		Nr.	Gefäss	Beobachtete Gewichtsänderung	Wägungsfehler
I. Silbersulfat und Ferrosulfat	Abgeschiedenes Silber	30 g	1	*A*	— 0·167 mg	± 0·021 mg
			2	*B*	— 0·131 „	0·030 „
		60 „	3	*B*	— 0·130 „	0·017 „
II. Jodsäure und Jodwasserstoff	Abgeschiedenes Jod	64·9 g	4	*A*	— 0·047 mg	± 0·022 mg
			5	*B*	— 0·114 „	0·013 „
		80·0 „	6	*A*	— 0·103 „	0·022 „
			7	*B*	— 0·102 „	0·016 „
		160·0 „	8	*A*	— 0·177 „	0·012 „
			9	*B*	— 0·011 „	0·013 „
III. Jod und Natriumsulfit	Verschwundenes Jod	90 g	10	*A*	+ 0·105 mg	± 0·008 mg
			11	*B*	— 0·031 „	0·017 „
		110 „	12	*A*	+ 0·002 „	0·020 „
			13	*B*	— 0·127 „	0·017 „
IV. Chloralhydrat und Kaliumhydroxyd	Angewandtes Chloralhydrat	150 g	14	*A*	+ 0·012 mg	± 0·024 mg
			15	*B*	+ 0·007 „	—
V. Chloralhydrat und Wasser	Chloralhydrat Wasser	312 g 104 „	16	*A*	— 0·003 mg	± 0·013 mg

Wie aus der Tabelle ersichtlich, waren bei den zwei erstgenannten Reaktionen stets Gewichtsverminderungen eingetreten, und zwar von Beträgen, welche die Wägungsfehler meist weit überschritten. Da es sich jedoch gezeigt hatte, dass erstens von den sechs Versuchen mit Jodsäure und Jodwasserstoff zwei (Nr. 4 und 9) fast gar keine Abweichungen ergaben, zweitens bei der Umsetzung zwischen Jod und Natriumsulfit (Nr. 10—13) sowohl positive wie negative Zahlen auftraten, und endlich

[1]) In der frühern Abhandlung war nicht der mittlere, sondern der wahrscheinliche Fehler angegeben, welcher ²/₃ des erstern beträgt.

keine bestimmte Proportionalität zwischen Reaktionsmasse und Gewichtsänderung erkennbar war, so konnte noch die Vermutung aufkommen, dass vielleicht Versuchsfehler äusserer Art das Eintreten der völligen Gewichtskonstanz verhindert haben. Ich erklärte daher die Abweichungen für nicht bestimmt erwiesen, fügte aber am Schlusse der Abhandlung hinzu, dass es wohl Interesse bieten würde, die wiederholt aufgetretenen Gewichtsabnahmen, welche sich bei der Reduktion von Silber und Jod gezeigt haben, durch eine Reihe weiterer Versuche auf ihr wirkliches Bestehen zu prüfen, weil immerhin keine vollständige Sicherheit darüber herrsche, dass dieselben sämtlich auf Beobachtungsfehlern beruhen.

Bezüglich der obigen Versuchsergebnisse wies R. v. Lieben[1]) darauf hin, dass sie möglicherweise in Beziehung stehen können zu der bei den Reaktionen auftretenden Änderung der Dissociationsverhältnisse, bzw. dem Auftreten oder Verschwinden von Elektronen. Nachdem bereits auf andern Wegen (Kathodenstrahlen) nachgewiesen worden ist, dass ihnen eine bestimmte Masse zukommt, musste bei der in der Tabelle erwähnten Umsetzung II, sowie auch I, wo ein Zurückdrängen der Gesamtdissociation stattfindet, Gewichtsabnahme stattfinden, dagegen Zunahme bei III, wie es auch bei Versuch Nr. 10 beobachtet wurde. Die Vorgänge IV und V lassen wegen der äusserst geringen Dissociation keine Gewichtsänderung erwarten, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. Zu dieser Hypothese kann jetzt schon bemerkt werden, dass die nachfolgend angeführten Versuche von Heydweiller, sowie von mir, welche beim Lösen von Salzen statt der vorauszusetzenden Gewichtszunahme eine Abnahme ergaben, nicht mit ihr im Einklang stehen.

Versuche anderer Beobachter. Wie schon in der ersten Abhandlung bemerkt, hatte bereits im Jahre 1891 Kreichgauer in Berlin versucht, ob bei der chemischen Vereinigung von Quecksilber mit Brom oder Jod im geschlossenen Gefäss das Gesamtgewicht sich ändert, und dabei nur minimale Differenzen erhalten. Nach dem Erscheinen meiner Arbeit wurde sodann der Gegenstand von einer Anzahl weiterer Beobachter verfolgt, und zwar liegen bis jetzt nachstehende Untersuchungen vor:

a) F. Sanford und L. E. Ray[2]) prüften 1897 die Reaktion zwischen ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat und Traubenzucker unter Beibehaltung der von mir angewandten Methoden, jedoch mit geringerer

[1]) Physik. Zeitschr. von Riecke und Simon 1, 237 (1900).
[2]) Physical Review 5, 247 (1897).

Genauigkeit der Wägungen. Bei der Reduktion von etwa 60 g Silber ergaben fünf Versuche die Zahlen:

Versuch Nr. 1	2	3	4	5
Beobachtete Gewichtsänderung:				
— 0·05	— 0·05	— 0·03	+ 0·04	+ 0·08 mg
Wahrscheinlicher Fehler der Wägung:				
± 0·07	± 0·05	± 0·07	± 0·04	± 0·04 mg

Es traten somit positive und negative Abweichungen auf, und zwar von derselben Grössenordnung wie die Wägungsfehler.

b) Im Jahre 1901 veröffentlichte A. Heydweiller eine ausführliche Arbeit[1]) über Gewichtsänderungen bei chemischen und physikalischen Umsetzungen. Die Versuche sind ebenfalls unter Anwendung zweier ∩-Röhren und mit Beachtung aller Vorsichtsmassregeln ausgeführt worden. Eine Abweichung von meinem Verfahren bestand nur darin, dass die Gefässe nicht durch Zusatzkörper gleichvolumig gemacht, sondern ihre Volumendifferenz ermittelt und der ungleiche Auftrieb beim Wägen mittels Bestimmung der jeweiligen Luftdichte korrigiert wurde. Das Gewicht eines fertiggestellten Apparates belief sich auf etwa 300 g, und dasjenige der eingefüllten Substanzen + Wasser auf etwa 200 g. — Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes der Wägungen beträgt nach Heydweiller ± 0·01 mg, und er nimmt an, dass Gewichtsänderungen, welche den Betrag von 0·04 mg überschreiten, nicht mehr auf Versuchsfehler zurückzuführen sind.

Es wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Versuche ausgeführt.

Versuch Nr.	Beschickung der beiden Schenkel der Gefässe	Beobachtete Gewichts-änderung
	I. Eisen und Kupfersulfat.	
	a. Lösung neutral.	
1	(13·96 g *Fe*) (63·8 g $CuSO_4.5aq$ + 100 g Wasser)	— 0·026 mg
2	(13·96 g *Fe*) (63·1 g $CuSO_4.5aq$ + 100 g Wasser)	+ 0·019
	b. Lösung alkalisch.	
3	(15 g *Fe*) (79·9 $CuSO_4.5aq$ + 130 g Wasser mit Spur *NaOH*)	— 0·217
4	(15 g *Fe*) (69·6 $CuSO_4.5aq$ + 115 g Wasser mit 0·13 g *NaOH*)	— 0·161
5	(18·3 g *Fe*) (98·0 g $CuSO_4.5aq$ + 103 g Wasser mit 0·23 g *NaOH*)	— 0·176
	c. Lösung sauer.	
6	(15 g *Fe*) (69·6 g $CuSO_4.5aq$ + 114·2 g Wasser mit 0·36 g H_2SO_4)	— 0·097
7	(18·3 g *Fe*) (103·2 g $CuSO_4.5aq$ + 92 g Wasser mit 0·06 g H_2SO_4)	— 0·158

[1]) Drud. Ann. **5**, 394 (1901). Vorläufige Mitteilung in der Physik. Zeitschr. **1**, 527 (1900).

Versuch Nr.	Beschickung der beiden Schenkel der Gefässe	Beobachtete Gewichtsänderung
	II Lösen von Kupfervitriol in Wasser.	
8	(62 g aus alkalischer Lösung kristallisiertes Salz) (151 g Wasser)	— 0·029 mg
9	(62 g gewöhnlicher Kupfervitriol) (147 g Wasser)	— 0·126
10	(50 g gewöhnliches Salz) (150 g Wasser enthaltend 7·3 g H_2SO_4)	— 0·081
11	(50 g gewöhnliches Salz) (150 g Wasser enthaltend 3·7 g H_2SO_4)	— 0·072
	III. Mischen von Kupfersulfatlösung mit verdünnter Schwefelsäure.	
12	(38 g $CuSO_4 . 5aq$ + 110 g Wasser) (2·25 g H_2SO_4 + 10 g Wasser)	+ 0·014
	IV. Mischen von Kupfersulfatlösung mit Kalilauge.	
	(38 g $CuSO_4 . 5aq$ + 110 g Wasser) (2·25 g KOH + 10 g Wasser)	
13	nach halbem Zusatz der Kalilauge	— 0·037
14	nach ganzem Zusatz der Kalilauge	— 0·092
	(33 g $CuSO_4 . 5aq$ + 92 g Wasser) (10·04 g KOH + 40 g Wasser)	
15	nach vollständiger Vermischung in Gefäss *A*	— 0·068
16	nach halber Vermischung in Gefäss *B*	— 0·059
17	nach ganzer Vermischung in Gefäss *B*	— 0·080
18	(34·4 g $CuSO_4 . 5aq$ + 99·5 g Wasser) (13·4 g KOH + 15 g Wasser)	— 0·045
	V. Essigsäure und Ammoniak.	
19	(49·7 g $C_2H_4O_2$ + 87·5 g Wasser) (15·3 g NH_3 + 123·7 g Wasser)	— 0·034
20	(50·4 g $C_2H_4O_2$ + 88·5 g Wasser) (15·6 g NH_3 + 125·9 g Wasser)	— 0·026
	VI. Baryumchlorid und Schwefelsäure.	
21	(20·0 g $BaCl_2$ + 100 g Wasser) (9·7 g H_2SO_4 + 40·3 g Wasser)	— 0·016

Was in der Tabelle zunächst in die Augen fällt, ist das ganz überwiegende Auftreten des —Zeichens, und es sind daher die Resultate ähnlich wie die von mir erhaltenen, welche ebenfalls grösstenteils Gewichtsabnahmen ergeben haben. In bezug auf die einzelnen Vorgänge zeigt sich folgendes:

I. Die Umsetzung zwischen Fe und $CuSO_4$ verlief ohne nachweisbare Gewichtsänderung, wenn der angewandte Kupfervitriol säurefrei war (Versuch 1, 2), dagegen trat eine weit über die Versuchsfehler (0·04 mg) hinausgehende Abnahme ein, wenn die Lösung nur eine sehr kleine Menge Alkali (Versuch 3, 4, 5) oder Schwefelsäure (Versuch 6, 7) enthielt. Die Wirkungsweise dieser Substanzen ist rätselhaft.

II. Beim Lösen von säurefreiem Kupfervitriol in Wasser zeigt sich abermals kaum eine Verminderung (Versuch 8), wohl aber eine starke bei Anwendung von gewöhnlichem Salz (Versuch 9) oder nach Zusatz von Schwefelsäure (Versuch 10, 11).

III. Beim Mischen von Kupfersulfatlösung mit verdünnter Schwefelsäure fand keine Gewichtsänderung statt (Versuch 12).

IV. Die Zersetzung von Kupfersulfat durch Kalilauge (Versuch 13 bis 18) war immer von einer Gewichtsabnahme begleitet, welche bei

teilweiser Vermischung der Flüssigkeiten kleiner ist als bei vollständiger (Versuch 13, 14 und 16, 17).

V. Die kleine Gewichtsänderung, welche beim Neutralisieren von Essigsäure mit Ammoniak auftrat (Versuch 19, 20), bleibt innerhalb der Versuchsfehler (0·04 mg).

VI. Bei der Zersetzung von $BaCl_2$ durch H_2SO_4 ist dasselbe der Fall.

Wie Heydweiller hervorhebt, lässt sich gar kein Zusammenhang der Gewichtsänderungen mit andern bei der Reaktion auftretenden physikalischen und chemischen Vorgängen auffinden, sie zeigen sich sowohl bei Vermehrung (Gruppe II) wie Verminderung (IV, VI) der elektrolytischen Dissociation, Dichte (II, VI) und magnetischen Permeabilität (I).

Zu den Versuchen Heydweillers machte Lord Rayleigh[1]) die Bemerkung, dass in den Gefässen vor der Umwandlung nicht immer ein Gleichgewichtszustand vorhanden gewesen sei, so z. B. bei Gruppe II, wo in dem einen Schenkel fester Kupfervitriol, im andern Wasser sich befand. Es konnten hierbei durch fortwährendes Überdestillieren des Wassers Temperaturänderungen eintreten, welche die Gewichtsbestimmung möglicherweise beeinflussen. In einer Entgegnung Heydweillers[2]) weist derselbe darauf hin, dass, wenn hierin die Ursache der bei den Versuchen 9 bis 11 beobachteten Gewichtsabnahmen läge, die Wirkung sich dann auch bei Versuch 8 hätte zeigen müssen, wo aber keine wesentliche Änderung auftrat.

c) J. Joly[3]) in Dublin hat 1903 auf ganz andere Weise versucht, ob beim Lösungsvorgang von Kupfervitriol in Wasser eine Änderung der Masse zu beobachten ist. Kurz angedeutet, bestand das Verfahren darin, dass an einem Ende einer Drehwage ein die beiden Substanzen anfangs getrennt enthaltenes Glasgefäss aufgehängt und, wenn mittags oder mitternachts die Arme senkrecht zur Richtung der Erdbewegung standen, die Lösung vollzogen wurde. Es musste Beschleunigung eintreten, wenn Masse verschwand, und umgekehrt. Von 14 Beobachtungen sprachen acht entschieden und drei weniger deutlich für Massenabnahme, zwei waren dagegen und die letzte zweifelhaft.

d) In das Jahr 1903 fallen noch einige von G. Kahlbaum[4]) ausgeführte Versuche, betreffend die Frage, ob bei der Umwandlung der grauen Modifikation des Zinns in die weisse und umgekehrt eine Ge-

---

[1]) Nature **64**, 181 (1901).

[2]) Physik. Zeitschr. **3**, 425 (1902).

[3]) On the Conservation of mass. Royal Dublin Soc. Trans. (2) 8. 23—52 (1903).

[4]) Verhandl. der Naturforsch. Gesellsch. zu Basel **16**, 441 (1903).

wichtsänderung bemerkbar ist. Die Wägungen liessen eine solche nicht erkennen.

e) Von A. Lo Surdo[1]) in Messina ist 1904 eine sorgfältige Untersuchung der Reaktion zwischen Eisen und Kupfersulfat ausgeführt worden. Er wandte Ո-Gefässe aus Thüringer Glas an, welche, wie bei Heydweillers Versuchen, einesteils etwa 15 g Eisenpulver enthielten, anderntei1s etwa 80 g Kupfervitriol und 200—250 g Wasser, welches mit einer kleinen Menge Ätznatron versetzt war. Das durch Zusatzkörper auf 0·004—0·023 ccm ausgeglichene äussere Volumen der Apparate wurde vor und nach der Reaktion bestimmt, wobei sich die nachstehend unter *b* verzeichneten Änderungen ergaben. Die Wägungen geschahen mittels einer mit Spiegelablesung versehenen Wage von Sartorius in Göttingen (Empfindlichkeit 20—30 Skalenteile pro Milligramm), welche die Einrichtung besass, dass die Gefässe nicht nur umgewechselt, sondern auch geneigt werden konnten, wodurch sich die Reaktion innerhalb des Wagekastens ausführen liess, ohne Berührung des Glases. Der wahrscheinliche Fehler des Mittels aus sechs bis sieben Einzelwägungen betrug ± 0·003 bis ± 0·007 mg, in einem Falle ± 0·012 mg.

Fünf Versuche ergaben folgende Resultate:

Versuch Nr.	1	2	3	4	5
a. Gewichtsänderung	+ 0·008	— 0·008	— 0·008	+ 0·013	+ 0·003 mg
b. Volumenänderung	+ 0·011	+ 0·002	+ 0·008	+ 0·003	— 0·006 ccm

Da die Versuchsfehler im ganzen auf höchstens 0·02 mg zu schätzen sind, so liegen die Gewichtsänderungen vollständig innerhalb dieser Grenze, und sie würden sich auch durch Anbringung einer durch die Volumenänderung der Gefässe bedingten Korrektion nur unwesentlich ändern. Lo Surdo zieht daher den Schluss, dass bei chemischen Reaktionen keine merkbaren Verschiedenheiten des Gesamtgewichts eintreten.

Hierbei ist aber zu bemerken, dass sich dieser Ausspruch nur auf die Umsetzung zwischen Eisen und Kupfersulfat bezieht.

Angesichts der von verschiedenen Beobachtern erhaltenen widersprechenden Resultate war eine erneute Untersuchung des Problems zur dringenden Notwendigkeit geworden. Es musste endlich mit Bestimmtheit entschieden werden, ob die von Herrn Heydweiller und mir bei mehrfachen Reaktionen ganz vorherrschend gefundenen Gewichtsverminderungen nur auf Versuchsfehlern beruhen, hervorgebracht durch

[1]) Nuovo Cimento (5) 8 (1904).

rein äusserliche, wenig Interesse bietende Ursachen, oder ob sie im Zusammenhang mit der Substanzänderung stehen.

Da nach den bisherigen Erfahrungen[1]) eine etwa vorhandene ungleiche Wirkung der Schwerkraft auf verschiedene Körper verschwindend klein ist, so kann, gestützt auf das Axiom von der Erhaltung der Materie, die Ursache der beobachteten Gewichtsabnahmen nur in einer Verminderung der Masse gesucht werden. In meiner ersten Mitteilung war an das Vorhandensein von entweder in den Atomen selbst enthaltenem (Lothar Meyer) oder um dieselben stark verdichtetem Äther (N. Nägeli) gedacht worden, welcher bei der Reaktion teilweise entweicht. Ferner wurde schon oben die von Liebensche Ansicht erwähnt, dass die Gewichtsänderungen vielleicht mit dem Auftreten oder Verschwinden von Elektronen in Verbindung stehen. Endlich lässt sich aber in dem gegenwärtigen Zeitalter der Radioaktivität, wo die freiwillige Veränderlichkeit der Atome mehrerer Elemente erkannt worden ist, die Vermutung aussprechen, dass infolge der heftigen Erschütterung, welche die Atome bei chemischen Reaktionen erleiden, auch bei andern Elementen als den radioaktiven eine Abspaltung eines kleinen Teiles ihrer Masse vorkommen kann. Hält man es für möglich, dass die losgelösten Teilchen bei ihrer Kleinheit durch die Gefässwandung hindurchgehen, so würden hiernach bei chemischen Umsetzungen Gewichtsabnahmen eintreten können, aber keine Gewichtszunahmen.

Als ich mich entschloss, den Gegenstand von neuem aufzunehmen, liessen die früher in den Jahren 1890—1892 gemachten Erfahrungen eine sehr zeitraubende und mühsame Arbeit voraussehen. Es hatte sich gezeigt, dass die aufgetretenen Gewichtsänderungen nie den Betrag von 0·17 mg überschritten, ja meist sich nur in den Hundertstelmilligrammen bewegten, einem Gebiete, in welchem bei der Wägung von Glasgefässen mehrfache Fehlerquellen ins Spiel treten können. Hoffnung auf das Erlangen sicherer Resultate war nur vorhanden, wenn die Genauigkeit des Versuchsverfahrens, sowie besonders der Wägungen gegen früher noch erheblich gesteigert werden konnte. Glücklicherweise liess sich dies ermöglichen durch sehr dankenswerte Unterstützungen seitens der

---

[1]) Nach den bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen von R. v. Eötvös, sowie D. Kreichgauer ist anzunehmen, dass, wenn überhaupt eine Differenz in der Schwere von Körpern gleicher Masse, aber verschiedener Substanz vorhanden ist, diese weniger als ein Zwanzigmilliontel der gemessenen Grösse beträgt. Für eine Reaktionsmasse von 100—200 g, wie sie bei den hier bezüglichen Versuchen in Anwendung kam, würde der Unterschied 0·005—0·010 mg betragen, also in die Versuchsfehler fallen.

Preuss. Akademie der Wissenschaften und des Kgl. Kultusministeriums, welche mich in den Besitz einer neuen vorzüglichen Wage nebst andern nötigen Instrumenten brachten. Ende des Jahres 1901 wurde mit den Versuchen begonnen; sie lieferten bei verschiedenen Reaktionen wie früher fast stets Gewichtsabnahmen, aber es blieben doch häufig Zweifel bestehen, ob dieselben nicht auf äussere Einflüsse zurückzuführen waren. Zutrauen zu den Resultaten konnte ich erst gewinnen, nachdem eine ausgedehnte Versuchsreihe beendigt worden war, bei welchen die Gefässe mit nicht reaktionsfähigen Substanzen beschickt und dann genau in gleicher Weise behandelt wurden, wie es bei den Versuchen mit chemisch sich umsetzenden Körpern geschah. Hierbei ergaben sich sowohl Gewichtszunahmen wie -abnahmen in fast gleicher Zahl, und ferner von einer Grösse, welche erheblich unter der bei Reaktionen auftretenden lag. Wie später ausführlich dargelegt, konnte als grösster Fehler, welcher dem ganzen Versuchsverfahren einschliesslich der Wägung anhaftet, der Betrag von $\pm$ 0·03 mg festgesetzt werden.

In der vorliegenden Mitteilung muss ich mich auf die Angabe der Resultate und eine kurze Erörterung der Methoden beschränken. Das Beobachtungsmaterial im einzelnen ist sehr umfangreich, und ich bin daher genötigt, über die ganze Arbeit noch einen ausführlichen Bericht zu erstatten, welcher in den Abhandlungen der Akademie erscheinen wird.

Verfahrungsweisen.

Die Versuche sind im wesentlichen auf die gleiche Weise wie die frühern ausgeführt worden. Über die Einzelheiten der angewandten Methoden mögen hier nachstehende Angaben folgen.

1. Reaktionsgefässe. Zu den meisten Versuchen dienten ∩-förmige Röhren (Fig. 1) aus Jenaer Geräteglas mit 10 cm langen und 5 cm weiten Schenkeln. An dem obern gebogenen Verbindungsstück von 8 cm Länge und 2 cm Durchmesser sassen die beiden kurzen Einfüllröhren von 0·7 cm Weite. Gewicht der gefüllten Apparate 360—450 g, äusseres Volumen 400—450 ccm.

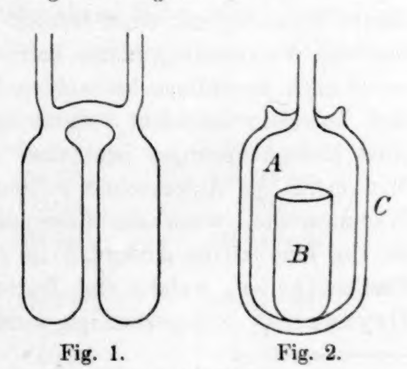


Fig. 1. Fig. 2.

Äussere Glasoberfläche 370—400 qcm. Eingefüllte Substanzen inklusive Wasser 250—350 g. Die ∩-Röhren waren kleiner als die bei den alten

Versuchen gebrauchten, welche das Gewicht von 700—980 g und das Volumen von etwa 900 ccm besessen hatten.

Eine zweite Art von Apparaten (Fig. 2), in der Folge mit **O** bezeichnet, bestand aus einem 12 cm hohen und 7 cm weiten Glascylinder *A*, am Boden geschlossen und oben in eine Einfüllröhre ausgehend. Im Innern von *A*, und zwar am Boden, war ein oben offener Glasbecher *B* von 8 cm Höhe und 5 cm Weite angeschmolzen, wodurch ein ringförmiger Zwischenraum entstand, in welchen die eine der Reaktionssubstanzen eingefüllt wurde, während die andere in das Innere des Bechers *B* kam. Schliesslich umgab den Zylinder *A* noch ein grösserer geschlossener Dewarscher Glasmantel *C* von 13 cm Höhe und 8 cm Durchmesser, mit luftleer gepumptem Raum zwischen *A* und *C*. Hierbei blieb das Volumen des äussern Gefässes *C* unberührt von den Volumenänderungen, welche das Gefäss *A* infolge der Reaktionswärme erleiden konnte. Gewicht der gefüllten Apparate 450—550 g (Füllung 170—260 g), äusseres Volumen etwa 600 ccm, äussere Glasfläche etwa 350 qcm.

Drittens habe ich zu einigen Versuchen **∩**-förmige Gefässe aus Quarzglas benutzt, welche von Herrn Heraeus in Hanau hergestellt worden waren. Sie hatten dieselbe Grösse wie die **∩**-Röhren aus Glas, besassen aber nur eine Einfüllöffnung an der obersten Stelle des Bogens. Diese wurde anfangs mit einer geschmolzenen Mischung aus drei Teilen Kolophonium und einem Teil Wachs, später durch Zuschmelzen im Knallgasgebläse geschlossen. Die Gefässe sind bis jetzt nur wenig benutzt worden, weil wegen ihrer sehr dünnen Wandung die Befürchtung entstand, dass eine Druckänderung im Innern von Einfluss auf ihr Volumen sein könne.

Endlich kamen auch **∩**-Röhren aus Glas in Anwendung, deren innere Wandung mit einer Schicht von festem Paraffin überzogen worden war. Veranlassung hierzu hatte der schon bei den alten Versuchen, sowie auch neuerdings beobachtete Übelstand gegeben, dass Glasgefässe sich bisweilen als nicht vollständig dicht erweisen, entweder infolge eines kleinen Sprunges oder einer durchgehenden Luftblase im Glase. Man merkt die Anwesenheit solcher Stellen bei Vornahme der ersten Wägungsreihe, wenn die Gewichtsdifferenz beider Gefässe von Tag zu Tag eine kleine Änderung in gleichem Sinne erfährt[1]). Derartige Undichtigkeiten, welche viel Zeitverlust verursachen, sind auch von Heydweiller wahrgenommen worden.

---

[1]) Beispiele solcher stetiger Änderungen finden sich in der ersten Abhandlung S. 314.

Sämtliche Glasgefässe wurden vor dem Gebrauch, um ihre äusserste Schicht alkaliärmer und dadurch weniger hygroskopisch zu machen, mehrere Tage in verdünnter Schwefelsäure und nachher in Ammoniak liegen gelassen.

2. Beschickung und Ausgleichung der Gefässe. Beim Einfüllen der Substanzen in die ∩-Röhren wurde Sorge getragen, beide Schenkel in gleicher Weise zu belasten. War dies nicht möglich, wie z. B. bei den Lösungsversuchen von Salzen in Wasser, so geschah die Ausgleichung durch Zusatz indifferenter Körper, wie böhmischer Granaten oder Iserinkörner. — Ferner wurde in den meisten Fällen die Flüssigkeitsoberfläche in einem oder auch beiden Schenkeln der ∩-Röhren mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt, um Verdampfung zu verhüten.

Nach dem Zuschmelzen der beiden Reaktionsgefässe bestimmte man mittels einer Kilogrammwage, welche 1 mg angab, das Gewicht und durch Wägung unter Wasser von gleicher Temperatur das Volumen derselben. Sodann wurde zu dem kleinern und leichtern Gefässe aus dünnwandigen Glasröhren von 5 mm Durchmesser ein geschlossener Zusatzkörper angefertigt und dessen Volumen mittels Eintauchen in eine teilweise mit Wasser gefüllte Messröhre, welche 0·02 ccm ablesen liess, so lange geändert, bis Ausgleichung der beiden Gefässe auf weniger als 0·04 ccm erreicht war. Der durch die Schwankungen des Luftgewichts zwischen den Grenzen 1·15 und 1·25 mg pro 1 ccm verursachte Auftriebsfehler lag sodann unterhalb 0·004 mg. Die Gewichtsausgleichung auf einige Milligramme geschah teils durch Einfüllen von Sand in den Zusatzkörper, teils durch Anhängen von Platindraht[1]).

Zur Wägung kamen die ∩- sowie O-Apparate in passende gleich schwere Stative aus vergoldetem Messing zu stehen, wodurch die Belastung der Wagschale auf etwa 490 g, bzw. 550 g stieg. Beim Transport der Gefässe wurde jede Berührung mit der Hand vermieden; es

---

[1]) Ein Beispiel zweier ausgeglichener Apparate ist folgendes:

Gefäss *A*	Gewicht	Volumen
Ursprüngliches Gefäss	352·585 g	393·133 ccm
Platindraht	0·159	0·007
	352·744 g	393·140 ccm
Gefäss *B*		
Ursprüngliches Gefäss	345·019 g	390·459 ccm
Zusatzkörper	7·566	2·678
Platindraht	0·155	0·007
	352·740 g	393·153 ccm

Gewichtsdifferenz 0·004 mg. — Volumendifferenz 0·013 ccm

diente hierzu ein gabelartiges Instrument aus poliertem Stahl. Behufs Ausführung der Reaktion setzte man den Apparat in ein passend konstruiertes Messingstativ, welches den erstern nur an wenigen Stellen berührte, und vollzog die Mischung der Substanzen durch allmähliches Neigen der ganzen Vorrichtung.

3. Wage. Das benutzte Instrument war in der für Konstruktion von Präzisionswagen rühmlichst bekannten Werkstatt von Alb. Rueprecht in Wien angefertigt worden[1]). Tragfähigkeit 600 g, Länge des Messingbalkens 150 mm, Verbindung der Endpfannen mittels zweier gekreuzter Schneiden mit dem Schalengehänge, Auflegung von 120, 121, 122, 124, 125·5, 126 mg schweren Platindifferentialgewichten auf die Gehänge von aussen, Spiegel und Fernrohrablesung auf 3 m Distanz, ferner durch Gestänge von der gleichen Länge automatische Umwechslung der Belastungen, Transport derselben auf die Schalen, endlich Auslösung des Balkens und der Schalen. Empfindlichkeit für 1 mg bei 500 g Belastung anfänglich 400 ablesbare Skalenteile (Zehntelmillimeter), nach vierjährigem Gebrauch allmählich auf 280 zurückgehend. Halbe Schwingungsdauer 35 Sekunden. Die Wage war in einem Zimmer des frühern II. Chemischen Instituts der Universität aufgestellt und Erschütterungen von der Strasse her wenig ausgesetzt, wohl aber von solchen aus dem Innern des Gebäudes, welche sich jedoch fernhalten liessen. Die Heizung des Raumes geschah durch einen immerfort brennenden Gasofen mit Chloräthylregulator, der eine vorzügliche Konstanthaltung der Temperatur erlaubte.

Die Bestimmung des Gewichtsunterschiedes der beiden Gefässe wurde nach dem in der ersten Abhandlung S. 10 angegebenen Gaussschen Verfahren mit zweimaliger Umwechslung der Belastungen und viermaliger Empfindlichkeitsbestimmung ausgeführt. Hierbei waren im ganzen vier Schwingungspunkte zu ermitteln, und zwar jeder durch drei bis fünf Auslösungen des Balkens. Die Einzelheiten des Verfahrens werden in der künftigen ausführlichen Abhandlung erörtert werden; hier beschränke ich mich auf einige Angaben über die Leistungen der Wage.

a) Indem zwei zylindrische Messinggewichtsstücke von 400 g, welche um etwa 4 mg voneinander abwichen, in völlig gleicher Lage auf die Schalen gebracht und an verschiedenen Tagen gewogen wurden, ergaben sich für den genauen Gewichtsunterschied die Zahlen:

---

[1]) Dasselbe ist abgebildet in dem Preisverzeichnisse dieser Firma vom Jahre 1902, S. 29, Nr. 48.

4·2588 4·2591 4·2589 4·2584 4·2576 mg

Mittel: 4·2586 ± 0·0003 mg (mittlerer Fehler[1]))

Grösste Wägungsdifferenz: 0·0015 mg.

b) Bei andern Wägungsreihen derselben Gewichte fielen jedoch die Abweichungen erheblich grösser aus, z. B.:

4·273 4·260 4·250 4·242 4·260 mg

Mittel: 4·257 ± 0·005 mg

Grösste Wägungsdifferenz: 0·031 mg

c) Die Bestimmungen des Gewichtsunterschiedes der gläsernen Reaktionsapparate ergaben beispielsweise folgende Resultate, von welchen I. einer günstigen, II. einer ungünstigen Wägungsreihe zugehörte:

I. 3·964 3·972 3·958 3·971 3·966 mg

Mittel: 3·966 ± 0·004 mg

Grösste Wägungsdifferenz: 0·014 mg

II. 5·816 5·804 5·793 5·839 5·827 mg

Mittel: 5·816 ± 0·008 mg

Grösste Wägungsdifferenz: 0·046 mg

4. Wägungsfehler. Dieselben entstanden hauptsächlich durch folgende Einflüsse.

a. Verschiedene Temperatur der beiden Balkenarme. Zur annähernden Erkennung derselben waren durch die aus Kupfer hergestellte Deckplatte der Wage zwei Thermometer eingeführt, deren grosse Quecksilbergefässe bis zur Mitte jeder Balkenhälfte führten und einige Millimeter davon abstanden. Die oben herausragenden Skalen wurden durch ein Fernrohr abgelesen und dazu temporär von hinten durch Glühlampen beleuchtet. Die Thermometer, welche $^1/_{100}{}^0$ sicher schätzen liessen, zeigten sehr gut übereinstimmenden Gang, und man konnte während der Dauer einer Wägung nie eine Abweichung derselben beobachten. Dessenungeachtet waren vielleicht Differenzen von Tausendstelgraden vorhanden, und, wie die Rechnung ergibt, muss, wenn die Länge des Balkenarmes 150 mm, die Belastung 500 g und der Ausdehnungskoeffizient des Messings 0·000019 beträgt, ein Temperaturunterschied von 0·001° das Wägungsresultat schon um beinahe 0·01 mg ändern. Behufs gleichmässiger Wärmeverteilung war übrigens im Innern der Wage an der Rückwand eine dicke Kupferplatte aufgestellt und überdies das Gehäuse mit Schirmen umgeben.

b. Gleichmässige Änderung der Temperatur beider Balkenarme. Wurden die nämlichen Belastungskörper an verschiedenen

---

[1]) Es ist in der Folge stets der mittlere Fehler, nicht der wahrscheinliche, berechnet worden.

Tagen bei abweichenden Temperaturen gewogen, so zeigte sich immer, dass Wärmezunahme eine erhebliche Verschiebung aller Schwingungspunkte nach rechts bewirkte, und zwar betrug derselbe für 1° etwa 10 ganze = 100 ablesbare Skalenteile. Die linke Balkenhälfte musste sich also stärker ausdehnen als die rechte. Vielfache Gewichtsbestimmungen bei abweichenden, aber während der Wägung konstant bleibenden Temperaturen ergaben jedoch gut übereinstimmende Resultate. Da indes das ganze Wägeverfahren die Zeit von 1—1½ Stunden in Anspruch nahm, so liess sich bisweilen nicht vermeiden, dass die beiden Thermometer gleichmässig um einige Hundertstelgrade stiegen oder fielen. In diesem Falle wird bei Anwendung der Gaussschen Methode mit hin- und rückläufiger Ausführung der Teilwägungen der Wärmeeinfluss kompensiert; immerhin verursachten die kleinen Temperaturänderungen schon eine beginnende Unruhe der Wage, infolge deren bei wiederholten Auslösungen grössere Differenzen in den Gleichgewichtslagen auftraten.

c. Ungleiche Lage der Belastungen auf den Wageschalen. Wenn die aufgelegte Last nicht vollkommen gleichmässig um die von der Endschneide des Balkens ausgehende Schwerpunktslinie verteilt ist, so wird beim Auslösen der Wage eine Verschiebung der Schale mit ihrem Gehänge stattfinden, wodurch Neigung der Pfanne gegen die nicht absolut scharfe Schneide und somit eine minimale Änderung der Balkenlänge eintreten kann. Beträgt diese nur 0·0001 mm, so entsteht bei der Balkenlänge 150 mm und der Belastung von 500 g auf das Wägungsresultat bereits ein Einfluss von 0·333 mg. Bei der Rueprechtschen Wage wird zwar diesem Übelstand durch die Einschaltung zweier gekreuzter Schneiden zwischen dem Pfannengehänge und dem Schalenbügel grösstenteils vorgebeugt, aber immerhin war eine möglichst vollkommene Zentrierung der Belastungsmasse, d. h. des Reaktionsgefässes mit seinem Stativ notwendiges Erfordernis. Hierzu diente ein besonderes Instrument, bestehend aus einer vertikal drehbaren, kardanisch aufgehängten Wagschale, welche auf der untern Seite eine 10 cm lange Spitze besass, die gegenüber einer am Fussgestell der Vorrichtung befindlichen zweiten Spitze einspielte. Nachdem der Apparat mittels Führungszapfens immer in gleicher zentrischer Lage auf die Schale gesetzt worden war, musste entweder durch Verschiebung des Glasgefässes auf seinem Stativ oder nach vollbrachter Reaktion durch Umgiessen der Flüssigkeit in den Schenkeln der ∩-Röhren die Masse so verteilt werden, dass bei der Drehung der Schale die beiden Spitzen stets zusammenfielen. Sodann wurden die beiden Apparate in die Wage ge-

bracht, wobei der Mechanismus derselben bewirkte, dass sie immer auf die gleiche Stelle der Wagschalen sich aufsetzten. Ferner konnten sie in die um 180° gedrehte Lage gebracht werden. War die Zentrierung gut gelungen, so fielen die in beiden Stellungen vorgenommenen Wägungen sehr übereinstimmend aus. Bei unsymmetrischer Massenverteilung konnten dagegen Differenzen bis nahezu 0·1 mg eintreten; in diesem Falle erreichte man aber befriedigende Resultate, wenn die beiden Apparate in jeder der zwei Lagen aufgesetzt, und dann das Mittel der vier Wägungen genommen wurde. Die ausführliche Abhandlung wird das Nähere hierüber bringen.

Weitere Einflüsse, wie elektrische oder magnetische, kamen bei den Wägungen nicht in Betracht.

5. Durch die Reaktionsgefässe bewirkte Versuchsfehler. Dieselben können durch folgende Ursachen entstehen:

a. Erwärmung des Gefässes bei Ausführung der Reaktion. Die Vermischung der Substanzen wurde nie plötzlich, sondern während zwei Tagen in kleinen Portionen vorgenommen, wobei aber zeitweise eine Erwärmung um 5—7° nicht zu vermeiden war. Hierdurch konnte gleichzeitig eintreten: erstens eine Vergrösserung des Volumens des Gefässes, welche bei der Abkühlung möglicherweise nicht wieder auf den frühern Betrag zurückging, und zweitens eine Verminderung der Wasserhaut an der äussern Glasfläche. Da durch beide Ursachen das Gefäss an Gewicht verliert, so lag hierin vielleicht der einfache Grund für die vielen Gewichtsabnahmen, welche bei den chemischen Reaktionen beobachtet worden sind, und es musste deshalb der Einfluss der Erwärmung genau untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde von zwei mehrfach gewogenen Apparaten der eine $^1/_4$—1 Stunde in ein auf 30—40° erhitztes Luftbad gesetzt und dann nach Ablauf von zwei Tagen wiederholt der Wägung unterworfen. Vielfache, schon bei meiner frühern Arbeit und auch jetzt wieder vorgenommene Versuche zeigten aber immer, dass selbst bei dieser viel stärkern Erwärmung keine wesentliche Gewichtsänderung konstatiert werden konnte. Die Belege folgen in der ausführlichen Abhandlung. Auch Herr Heydweiller[1]) hat dieselbe Erfahrung gemacht.

Was die sogenannte Wasserhaut an der äussern Glasfläche betrifft, welche aus Glaslösung, kondensierten Öldämpfen aus den maschinellen Teilen der Wage und Staubpartikeln besteht, so schwankt das Gewicht derselben auf der 370 qcm betragenden Oberfläche der

[1]) Drud. Ann. 5, 402. 403.

∩-Gefässe zwischen 0·133 und 0·182 mg. Bei den gleich grossen, aber viel weniger hygroskopischen Quarzgefässen betrug es nur 0·037 bis 0·082 mg. Diese Zahlen ergaben sich aus dem Gewichtsverlust, welchen ein mehrere Wochen in der Wage verbliebener Apparat erlitt, wenn er mittels eines mit Alkohol befeuchteten Batisttuches abgewaschen wurde. Da bei den Reaktionsversuchen immer zwei Gefässe von völlig gleicher Oberfläche in Anwendung kamen, so konnte das Gewicht der Wasserhaut keine wesentliche Verschiedenheit besitzen, und dass auch die Änderung desselben durch wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Luft in gleicher Weise erfolgte, ergab sich aus dem Konstantbleiben des Gewichts bei wochenlang fortgesetzten Wägungen derselben Apparate.

b. Volumenänderung der Gefässe durch Druckänderungen im Innern. Die vorgenommenen chemischen Reaktionen sind immer von einer Volumenänderung der Gesamtmasse begleitet, welche in einer Abnahme besteht, wenn aus flüssigen Körpern sich feste abscheiden, und umgekehrt. So tritt z. B. bei der Umsetzung zwischen Silbersulfat und Ferrosulfat in wässerigen Lösungen von den angewandten Konzentrationen eine Veränderung des Volumens der Flüssigkeitsmasse um 1·67 % ein[1]). Besitzt die in einen Apparat eingefüllte Menge der Substanzen nebst dem Wasser das Volumen von 300 ccm, so hat sich dieses bei der Reaktion auf 295 ccm vermindert, und wenn über der Flüssigkeit sich 100 ccm Luft vom Drucke 760 mm befanden, muss letzterer auf 724 mm sinken. Um zu prüfen, welchen Einfluss solche Druckänderungen auf die Wandungen der ∩-Röhren, welche die Dicke von 0·75—0·8 mm besassen, ausübt, wurde ein besonderer Apparat aus dem nämlichen Glase hergestellt. Derselbe bestand im wesentlichen aus einem geschlossenen zylindrischen Gefäss von 400 ccm Inhalt, umgeben von einem mit Wasser gefüllten Glasmantel, welcher in eine enge graduierte Röhre auslief. Indem man die Luft im innern Zylinder verdichtete oder verdünnte, liess sich an der Verschiebung des Wasserstandes in der Röhre deutlich die Volumenänderung feststellen, und mehrfache Versuchsweisen ergaben, dass für je 100 mm Zu- oder Abnahme des Druckes das ursprüngliche Volumen von 400 ccm sich um 0·0036 ccm vermehrte oder verminderte. Da bei den Reaktionsversuchen die Druckvariation niemals 100 mm erreichte, so änderte sich somit das Volumen der Gefässe in so geringem Grade, dass kein wesentlicher Auftriebsfehler bei der Wägung zu befürchten war.

---

[1]) Berechnet aus den Dichten der festen Körper und Lösungen vor und nach der Umsetzung.

Einige weitere Ursachen möglicher Versuchsfehler, welche der Prüfung unterworfen wurden, mögen hier nur kurz erwähnt werden. So gab der Umstand, dass bekanntlich auf galvanisch vergoldeten Messingflächen durch Oxydation cyankaliumhaltiger Stellen bisweilen Flecken entstehen, Veranlassung, die zur Aufstellung der ∩-Gefässe benutzten vergoldeten Stative auf Unveränderlichkeit ihres Gewichts zu untersuchen. Es zeigte sich, dass dieses während vier Wochen völlig konstant blieb. — Da ferner, wie früher schon bemerkt, einige mit Reaktionsflüssigkeiten beschickte Apparate bei fortgesetzten Wägungen Gewichtsabnahmen zeigten, ohne dass der Grund aufzufinden war, wurde geprüft, ob vielleicht ein langsames Durchwandern von Wasserteilchen durch die dünne Glaswand erfolgen kann. Zu diesem Zwecke füllte man von zwei ∩-Apparaten den einen mit Wasser, den andern mit Paraffinöl und bestimmte ihre Gewichtsdifferenz während drei Monaten. Es fand kein Leichterwerden des wasserhaltigen Gefässes statt.

Fast alle der genannten Fehlerquellen haben auf die schliesslichen Wägungsresultate mehr oder weniger Einfluss, aber sie lassen sich nicht einzeln in Rechnung ziehen. Um über ihre Gesamtwirkung ein Urteil zu erhalten, war eine besondere Beobachtungsreihe nötig, darin bestehend, dass man je zwei Apparate mit gänzlich indifferenten Substanzen beschickte und dieselben dann den gleichen Operationen und Wägungen unterwarf, wie die mit reagierenden Körpern gefüllten. Hierdurch musste sich der dem ganzen Versuchsverfahren anhaftende Fehler ergeben. Die Feststellung desselben bildet die erste Gruppe der nachfolgenden Beobachtungsresultate.

Beobachtungsergebnisse.

Wie früher schon bemerkt, können in dieser Abhandlung nur die Endresultate, d. h. die bei den Versuchen erhaltenen Gewichtsänderungen, mitgeteilt werden. Dieselben leiten sich ab aus der Gewichtsdifferenz der beiden Apparate A und B:

bei Wägungsreihe I: Vor der Reaktion.
„ „ II: Nach der Reaktion in Apparat A.
„ „ III: Nach der Reaktion in Apparat B.

Jede Reihe bestand aus vier bis acht Einzelwägungen, und der mittlere Fehler des Mittels derselben schwankte zwischen $\pm$ 0·002 und $\pm$ 0·008 mg. Indem man mit A stets das schwerere Gefäss bezeichnete, bedeutete Abnahme von II gegen I Gewichtsverminderung, Zunahme dagegen Gewichtsvermehrung von A. Nach der Reaktion in B musste Wägung III wieder nahe mit I übereinstimmen. Die Tabellen enthalten

noch den Wägungsfehler des Resultats, berechnet durch Summierung der mittlern Fehler der beiden beteiligten Wägungsreihen, z. B.:

Wägungs-reihe	Gewichts-differenz $A-B$	Mittlerer Fehler	Resultat		
			Gefäss	Gewichts-änderung	Wägungs-fehler
I.	3·588 mg	±0·003			
II.	3·512	±0·006	A	—0·076 mg	±0·009
III.	3·570	±0·005	B	—0·058	±0·011

I. Bestimmung des Gesamtversuchsfehlers durch Beschickung der Gefässe mit nicht reaktionsfähigen Substanzen.

Die beiden Abteilungen der Reaktionsgefässe wurden entweder mit der gleichen oder auch zwei verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten beladen (Versuch Nr. 1—7). In andern Fällen (Versuch Nr. 8—19) benutzte man die Apparate, in welchen bereits eine Reaktion ausgeführt worden war, und wiederholte mit der darin enthaltenen nunmehr gleichförmigen Masse die früher vorgenommenen Manipulationen nochmals. Um die fehlende Reaktionswärme zu ersetzen, wurde bei mehrern Versuchen (Nr. 4, 5; 10, 11) das Gefäss einige Zeit in ein auf 30—40° erhitztes Luftbad gesetzt. Die Ergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die 19 Versuche führen zu folgendem Ergebnis:

Die in Kol. VII angegebenen Gewichtsänderungen, welche die gesamten bei einem Versuche auftretenden Fehler einschliessen, sind sowohl zunehmend wie abnehmend, und zwar tritt achtmal das + Zeichen, elfmal das — Zeichen auf. Die Mittel aus den Summen der beiderseitigen Abweichungen betragen: + 0·008 und — 0·010 mg.

Von den 19 Versuchen haben 17 eine Gewichtsänderung ergeben, welche unter 0·017 mg bleibt. Nur in zwei Fällen (Nr. 12, 13) ist derselbe auf 0·023 und 0·024 mg gestiegen, und man kann die letzte Zahl als den Maximalfehler bezeichnen, welcher dem Verfahren anhaftet. Rückt man die Grenze noch etwas weiter, und zwar bis zu:

0·03 mg,

so liegt wohl vollständige Sicherheit vor, dass, wenn bei einem Versuch eine diesen Betrag überschreitende Gewichtsänderung beobachtet wird, diese nicht mehr von Beobachtungsfehlern herrühren kann.

Die Zahlen der Kol. VII umfassen:

a. die Einflüsse, denen die Gefässe bei der ganzen Behandlung ausgesetzt sind, und die von verschiedener Feuchtigkeitsschicht auf der

I	II	III.	IV	V	VI	VII	VIII
Füllung der Gefässe	Vers.-Nr.	Zeit der Ausführung	Art der Gefässe	Gewicht der Füllung	Gefäss	Beobachtete Gewichtsänderung	Wägungsfehler
Wasser	1	1903 Januar	∩ Jenaer Geräteglas	260 g	*A*	— 0·003 mg	± 0·012 mg
Wasser	2	1903	∩ Jenaer	260	*A*	+ 0·005	0·015
	3	Februar	Geräteglas	„	*B*	+ 0·007	0·014
Wasser	4	1903	∩ Jenaer	216 g	*A*	+ 0·002 mg	± 0·011 mg
Paraffinöl	5	Juni	Geräteglas	„	*B*	— 0·007	0·013
Wasser	6	1903	∩ - Röhren	270 g	*A*	— 0·008 mg	± 0·009 mg
Quecksilber	7	März	Quarzglas	„	*B*	— 0·017	0·004
Jod und Natrium-	8	1904	∩ Jenaer	350 g	*A*	+ 0·014 mg	± 0·009 mg
sulfatlösung	9	Jan.-Febr.	Geräteglas	„	*B*	+ 0·012	0·008
Kupfer	10	1904	∩ Jenaer	253 g	*A*	+ 0·015 mg	± 0·008 mg
und	11	März	Geräteglas	„	*B*	— 0·010	0·015
Ferrosulfat-	12	1904	∩ Jenaer	253	*A*	— 0·023	0·006
lösung	13	Dezember	Geräteglas	„	*B*	— 0·024	0·010
Silber	14	1905	O - Gefäss mit	258 g	*A*	— 0·009 mg	± 0·008 mg
und	15	Februar	Vakuummantel	„	*B*	+ 0·006	0·011
Ferrisulfat-	16	1905	∩ Jenaer Ge-	300	*A*	— 0·002	0·014
lösung	17	März	räteglas mit Paraffinschicht	„	*B*	— 0·001	0·015
Uranylnitrat-	18	1905	∩ Jenaer	367 g	*A*	+ 0·006 mg	—
lösung	19	Oktober	Geräteglas	„	*B*	— 0·003	—

äussern Glasfläche, nicht ganz gleichem Volumen der beiden Gefässe, Volumenänderung infolge der Reaktionswärme, Berührung mit den Transportvorrichtungen, Staubablagerung usw. herrühren können;

b. die Fehler der Wage und des Wägungsverfahrens. Der diesen zukommende Betrag ist in Kol. VIII angegeben, und wie ersichtlich, bewegt sich derselbe zwischen den Grenzen ± 0·006 und ± 0·015 mg, bleibt also immer erheblich kleiner als der Gesamtfehler.

Der oben angegebene Maximalfehler von 0·03 mg bezieht sich auf die Versuche, welche seit 1901 mit der neuen Rueprechtschen Wage ausgeführt worden sind. Was die alten Versuche von den Jahren 1890—1892 und 1899 betrifft, zu welchen die Stückrathsche und alte Rueprechtsche Wage diente, und wobei grössere Gefässe benutzt wurden, so betrug, wie aus der ersten Abhandlung ersichtlich, der mittlere Fehler des Mittels einer Wägungsreihe hier ± 0·004 bis ± 0·014 mg. Der Gesamtversuchsfehler ist früher nicht bestimmt worden, dürfte aber 0·05 mg keinesfalls übersteigen.

Herr Heydweiller[1]) schätzt den seinen Beobachtungen anhaftenden grössten Fehler auf 0·04 mg.

II. Versuche mit reaktionsfähigen Substanzen.

Erste Reaktion.

Silbersulfat oder Silbernitrat und Ferrosulfat.

$$Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4 = 2\,Ag + Fe_2(SO_4)_3$$

oder: $$3\,AgNO_3 + 3\,FeSO_4 = 3\,Ag + Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3.$$

Die beiden Substanzen wurden in solchem Verhältnis genommen, dass der Eisenvitriol in erheblichem Überschusse blieb. Trotzdem fand, wie besondere Versuche zeigten, nie eine vollständige Reduktion der beiden Silbersalze statt, sondern es schieden sich nur 94—95 % des ganzen Silbergehalts ab. Bei Anwendung von Silbersulfat fand wegen seiner Schwerlöslichkeit die Reduktion grösstenteils im festen Zustande statt.

Die Versuche teilen sich nach der Zeit ihrer Ausführung in drei Gruppen:

	Nr.	Zeit der Ausführung	Art der Gefässe	Abgeschiedenes Silber	Reaktion in Gefäss	Beobachtete Gewichtsänderung	Wägungsfehler
			Silbersulfat und Ferrosulfat.				
Alte Versuche	1	1890	∩-Röhren, gross,	40·0 g	*A*	— 0·167 mg	± 0·021 mg
Alte Versuche	2	Oktober	Thüringer Glas	„	*B*	— 0·131	0·030
Alte Versuche	3	1892 Jan.-Febr.	ebenso	60·0	*B*	— 0·130	0·017
Neue Versuche	4	1903 Okt.-Nov.	∩-Röhren, klein, Thüringer Glas	31·2	*A*	— 0·085	0·009
Neue Versuche	5	1905	O-Gefäss mit	24·2	*A*	— 0·103	0·009
Neue Versuche	6	Jan.-Febr.	Vakuummantel	„	*B*	— 0·068	0·010
Neue Versuche	7	1905	∩-Röhren, klein,	24·2	*A*	— 0·042	0·009
Neue Versuche	8	März	Jenaer Geräteglas mit Paraffinschicht	„	*B*	— 0·029	0·009
			Silbernitrat und Ferrosulfat.				
	9	1899	∩-Röhren, gross,	63·5 g	*A*	— 0·199 mg	± 0·030 mg
	10	Okt.-Nov.	Thüringer Glas	„	*B*	— 0·137	0·028
	11	1900	ebenso	63·5	*A*	— 0·079	0·013
	12	1902	∩-Röhren, klein,	16·5	*A*	+ 0·003	0·004
	13	April-Mai	Jenaer Geräteglas mit Paraffinschicht	„	*B*	— 0·003	0·009

[1]) Drud. Ann. 5, 404 (1901).

a. Nr. 1, 2, 3. Alte, schon in der ersten Abhandlung beschriebene Versuche aus den Jahren 1890 und 1892. Alte Rueprechtsche und Stückrathsche Wage. Grosse ∩-Gefässe. Gewicht im gefüllten Zustande etwa 925 g. Abgeschiedenes Silber 40 und 60 g. Wägungsfehler bis $\pm$ 0·030 mg.

b. Nr. 9, 10, 11. Versuche vom Jahre 1899 und 1900. Stückrathsche Wage. Grosse ∩-Gefässe im Gewicht von etwa 820 g. Abgeschiedenes Silber 63·5 g. Wägungsfehler bis zu $\pm$ 0·030 mg.

c. Nr. 4—8; 12, 13. Neue Rueprechtsche Wage. Kleine ∩- oder O-Gefässe. Gewicht im gefüllten Zustande 400—540 g. Abgeschiedenes Silber 16·5 — 24 — 31 g. Wägungsfehler bis zu $\pm$ 0·010 mg.

Aus der Tabelle lässt sich folgendes ersehen:

1. Die vorherrschende Erscheinung ist die Gewichtsabnahme, und zwar übersteigt dieselbe bei neun Versuchen (Nr. 1—6 und 9—11) meist in so erheblichem Grade den maximalen Beobachtungsfehler, dass sie durch diesen nicht erklärt werden kann.

2. Im allgemeinen scheint mit der Vermehrung der angewandten Reaktionsmasse, bzw. der Menge des abgeschiedenen Silbers auch die Gewichtsverminderung grösser zu werden. Berechnet man die letztere in bezug auf 100 g Silber, so ergeben sich bei den erwähnten neun Versuchen die Zahlen:

Versuch Nr.	Gewichtsabnahme
1	0·42 mg
2	0·33
3	0·22
4	0·27
5	0·43
6	0·28
9	0·31
10	0·22
11	0·12

Wenn hiernach auch keine strenge Proportionalität zutage tritt, so ist doch eine Annäherung an dieselbe vorhanden. Das Mittel würde 0·29 mg Abnahme für je 100 g Silber sein.

3. Eine Ausnahme machen die Versuche Nr. 7, 8 und 12, 13, bei welchen ∩-Gefässe Anwendung fanden, deren innere Glasfläche mit einer Schicht von festem Paraffin überzogen war. In den zwei erstern Fällen übersteigen die Gewichtsabnahmen wenig den maximalen Versuchsfehler von 0·03 mg, und in den beiden letztern ist sogar das Gewicht vollständig unverändert geblieben.

Zweite Reaktion.

Eisen und Kupfersulfat, $Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist diese Reaktion von Heydweiller untersucht worden, unter Anwendung von ∩-Röhren, deren einer Schenkel mit 14—18 g Eisenpulver, der andere mit einer überschüssigen Menge Kupfervitriol nebst Wasser gefüllt war. Es zeigten sich dabei folgende Verschiedenheiten:

a. Bei Anwendung von säurefreiem Kupfersulfat (aus mit etwas Natronlauge versetzter Lösung auskristallisiert) ergaben zwei Versuche die Abweichungen — 0·026 und + 0·019 mg, somit gar keine Gewichtsänderung.

b. Wurde das Wasser, welches zum Lösen des Kupfervitriols diente, mit einer kleinen Menge Alkali versetzt, so traten bei drei Versuchen die erheblichen Gewichtsabnahmen: — 0·217, — 0·161, — 0·176 mg ein, welche den von Heydweiller angenommenen maximalen Versuchsfehler von 0·04 mg stark überschreiten. — Fast gleich grosse Änderungen, nämlich — 0·097 und — 0·158 mg ergaben sich bei Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure zu der Kupfersalzlösung.

Ich habe die Versuche wiederholt unter Benutzung von ∩-Röhren aus Jenaer Geräteglas, welche enthielten:

a. bei den Versuchen Nr. 1 und 2:
im einen Schenkel: 15·0 g Klaviersaitendraht + 120 g reines Wasser,
im andern Schenkel: 70·0 g $CuSO_4 . 5\,aq$ + 65 g reines Wasser;

b. bei den Versuchen Nr. 3 und 4:
im einen Schenkel: 15·0 g Limatura ferri + 125 g } Wasser mit einigen
im andern Schenkel: 70·0 g $CuSO_4 . 5\,aq$ + 70 g } Tropfen Natronlauge.
(Stöchiometrisch erforderlich 67·0 g $CuSO_4 . 5\,aq$).

Es wurden mit Hilfe der neuen Rueprechtschen Wage folgende Resultate erhalten.

Nr.	Eisen und Kupfersulfat-lösung	Zeit der Ausführung	Abge-schiedenes Kupfer	Reaktion in Apparat	Beobachtete Gewichts-änderung	Wägungs-fehler
1 2	Ohne Zusatz von Alkali	1902 Okt.-Nov.	17·0 g „	*A* *B*	— 0·004 mg — 0·022	± 0·006 mg 0·007
3 4	Mit Zusatz von Alkali	1904 Febr.-März	17·0 g „	*A* *B*	— 0·024 mg — 0·041	± 0·008 mg 0·009

Somit haben sich in allen vier Fällen Gewichtsabnahmen bemerkbar gemacht. Dieselben sind aber bei Nr. 1 und 2 so klein, dass sie, wenn auch die Wägungsfehler (bei Nr. 2) überschreitend, doch unter-

halb des maximalen Versuchsfehlers von 0·03 mg bleiben. In Übereinstimmung mit Heydweiller ist somit zu erklären, dass bei Anwendung von säurefreiem Kupfersulfat keine Gewichtsänderung stattfindet, ein Resultat, zu welchem, wie früher angeführt, auch Lo Surdo gekommen ist.

Die Versuche Nr. 3 und 4 mit Alkalizusatz haben nicht die grosse Gewichtsverminderung ergeben, welche Heydweiller beobachtet hatte. Bei Nr. 3 liegt sie innerhalb des maximalen Versuchsfehlers von 0·03 mg, und bei Nr. 4 findet nur eine schwache Überschreitung statt. Es kann also das Stattfinden einer Gewichtsabnahme nicht mit Sicherheit behauptet werden. Zur völligen Entscheidung würden noch weitere Versuche, auch solche mit Zusatz von Schwefelsäure, erforderlich sein.

Dritte Reaktion.

Goldchlorid und Eisenchlorür, $AuCl_3 + 3FeCl_2 = Au + 3FeCl_3$.

Zu dem Versuch dienten ∩-Röhren aus Jenaer Geräteglas. Der eine Schenkel wurde beschickt mit 122 g einer aus 12·032 g Gold hergestellten Lösung von Goldchlorid, enthaltend 18·521 g $AuCl_3$; der andere mit 122 g Eisenchlorürlösung, welche durch Behandlung von 12·00 g reinem Eisen mit Salzsäure bereitet worden war, und 27·20 g $FeCl_2$ enthielt. Die stöchiometrisch erforderliche Menge hätte 23·21 g $FeCl_2$ betragen. Die Ausfällung des Goldes war vollständig, bei der Reaktion zeigte sich nur eine sehr schwache Wärmeentwicklung. Neue Rueprechtsche Wage.

Der Versuch musste auf das Gefäss A beschränkt werden, da B später eine Beschädigung erlitt.

Zeit der Ausführung	Ausgefälltes Gold	Beobachtete Gewichts-änderung	Wägungs-fehler
1903 Januar	12·032 g	— 0·009 mg	± 0·010 mg

Hiernach hat sich bei dieser Reaktion keine nachweisbare Gewichtsänderung gezeigt. Dabei ist aber zu bemerken, dass der Versuch nur mit kleinen Substanzmengen ausgeführt wurde.

Vierte Reaktion.

Jodsäure und Jodwasserstoff, $HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$.

Wie bei den frühern Versuchen, wurde in den einen Schenkel nicht wässerige Jodwasserstoffsäure, sondern eine Lösung von Jodkalium gebracht, in den andern ausser der Jodsäurelösung eine hinreichende

Menge Schwefelsäure. Hierdurch war ein vorzeitiger Beginn der Reaktion durch Übertreten von Jodwasserstoffgas vermieden. Die Jodsäure ist stets im Überschuss angewandt worden.

Die folgende Tabelle enthält ausser sechs alten Versuchen sieben neu ausgeführte.

	Nr.	Zeit der Ausführung	Art der Gefässe	Abgeschiedenes Jod	Apparat	Beobachtete Gewichtsänderung	Wägungsfehler
Alte Versuche	1	1890	∩-Röhren, gross,	64·9 g	*A*	— 0·047 mg	± 0·022 mg
	2	Jan.-Febr.-Mz.	altes Thüringer Glas	„	*B*	— 0·114	0·013
	3	1891	ebenso	80·0	*A*	— 0·103	0·022
	4	Febr.-März	„	„	*B*	— 0·102	0·016
	5	1891	ebenso	160·0	*A*	— 0·177	0·012
	6	Mai-Juni	„	„	*B*	— 0·011	0·013
Neue Versuche	7	1901	∩-Röhren, klein,	43·3	*A*	— 0·120	0·009
	8	Oktober	Jenaer Geräteglas	„	*B*	— 0·098	0·009
	9	1904 Jan.-Febr.	ebenso	64·9	*A*	— 0·004	0·005
	10	1904	∩-Quarzglas	64·9	*A*	— 0·019	0·004
	11	Oktober	Harzverschluss	„	*B*	— 0·033	0·014
	12	1905	∩-Röhren, klein,	54·0	*A*	— 0·083	0·019
	13	Dezember	Jenaer Geräteglas	„	*B*	— 0·053	0·020

Aus der Tabelle zeigt sich zunächst, dass bei sämtlichen dreizehn Versuchen eine Gewichtsverminderung eingetreten ist. In acht Fällen (Nr. 2, 3, 4, 5, 7, 8, 12, 13) übersteigt dieselbe die Beobachtungsfehler (alte Versuche 0·05 mg, neue 0·03 mg) in sehr erheblichem Grade; in fünf Fällen (Nr. 1, 6, 9, 10, 11) bleibt sie dagegen innerhalb der Fehlergrenze.

Fünfte Reaktion.

Jod und Natriumsulfit.

Diese Reaktion kann wie die vorhergehende zur Prüfung der Frage dienen, ob die Gewichtsänderungen im Zusammenhang mit den Dissociationsvorgängen stehen. Bei der Zersetzung zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod tritt Verschwinden von Elektronen ein, während im vorliegenden Falle solche auftreten; man müsste also entgegengesetzte Wirkungen erwarten. Meine früher ausgeführten vier Prüfungen der Reaktion hatten jedoch ganz widersprechende Gewichtsänderungen, sowohl dem Sinne als der Grösse nach, ergeben; die Frage war daher ungelöst geblieben.

Bis jetzt war es mir nur möglich, zwei neue Versuche anzustellen,

und zwar wurden bei denselben Jod und Natriumhydrosulfit (im Überschuss) gemäss der Gleichung:

$$2J + NaHSO_3 + H_2O = 2HJ + NaHSO_4$$

aufeinander wirken gelassen. Bei den alten Versuchen ist Jod und neutrales Sulfit im Verhältnis von $2J : Na_2SO_3$ angewandt worden. Die sämtlichen vorliegenden Beobachtungen sind folgende.

	Nr.	Zeit der Ausführung	Art der Gefässe	Verschwundenes Jod	Apparat	Beobachtete Gewichtsänderung	Wägungsfehler
Alte Versuche	1	1890	∩-Röhren, altes	90 g	*A*	+ **0·105** mg	± 0·008 mg
	2	Juli-Aug.	Thüringer Glas	„	*B*	— **0·031**	0·017
	3	1891	ebenso	110	*A*	+ **0·002**	0·020
	4	Aug.-Dez.	„	„	*B*	— **0·127**	0·027
Neue Versuche	5	1901 Okt.-Nov.	∩ Jenaer Geräteglas	50	*A*	— **0·021**	0·008
	6	1902 Febr.-März	ebenso	80	*A*	— **0·034**	0·009

Bei den Versuchen Nr. 5 und 6 wurde durch Unfälle die Prüfung der Gewichtsänderung in Apparat B verhindert.

Von den sechs Versuchen haben vier (Nr. 2, 3, 5, 6) ein innerhalb der Versuchsfehler liegendes Resultat ergeben, und es scheint somit, dass bei der betreffenden Reaktion überhaupt keine nachweisbare Gewichtsänderung eintritt. Bemerkenswert ist aber, dass dieselbe in drei Fällen wieder in einer Abnahme besteht. Was die Versuche Nr. 1 und 4 betrifft, so müssen bei diesen wahrscheinlich störende Einflüsse ins Spiel gekommen sein.

Sechste Reaktion.

Uranylnitrat und Kaliumhydroxyd,

$$2\,UO_2(NO_3)_2 + 6KOH = K_2U_2O_7 + 4KNO_3 + 3H_2O.$$

Der Versuch ist vorgenommen worden, um zu prüfen, ob vielleicht bei Anwendung eines Elements von hohem Atomgewicht eine stärkere Gewichtsänderung bemerkbar wird. Der eine Schenkel der ∩-Röhren wurde mit 63·7 g $UO_2 . (NO_3)_2 + 6H_2O$ (= 50 g wasserfreiem Salz) gelöst in 96·3 g Wasser beschickt, der andere mit 25 g Ätzkali (stöchiometrisch erforderlich 21·35 g) und 135 g Wasser. Das Ergebnis war folgendes (S. 614):

Es zeigte sich also völlige Konstanz des Gewichts. Dabei ist zu bemerken, dass die Reaktion unter sehr schwacher Wärmeentwicklung verläuft.

Nr.	Zeit der Ausführung	Art der Gefässe	Gefälltes Kalium-uranat	Apparat	Beobachtete Gewichts-änderung	Wägungs-fehler
1	1905	∩ Jenaer	42·28 g	*A*	+ 0·006 mg	± 0·009 mg
2	Mai	Geräteglas	„	*B*	+ 0·002	0·010

Siebente Reaktion.

Chloralhydrat und Kaliumhydroxyd,

$$C_2Cl_3 . H_3O_2 + KOH = CCl_3H + CHKO_2 + H_2O.$$

Der bereits in der ersten Abhandlung beschriebene Versuch, welcher hier nur der Vollständigkeit wegen anzuführen ist, hatte bei der Umwandlung von 150 g Chloralhydrat in 108 g Chloroform zu dem Ergebnis:

$$+ 0{\cdot}012 \pm 0{\cdot}024 \text{ mg}$$

geführt, wonach keine Gewichtsänderung eingetreten ist.

Achte Reaktion.

Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Jodkadmium mittels Wechselstroms.

Der auf Vorschlag meines Kollegen Herrn Nernst unternommene Versuch sollte Aufschluss geben, ob bei vielfach wiederholtem Übergang eines Elements aus dem gewöhnlichen Zustand in den ionisierten und umgekehrt eine Gewichtsänderung sich bemerkbar macht.

Der angewandte elektrolytische Apparat bestand aus einem vor der Lampe geblasenen Glaszylinder von 12 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, am Boden geschlossen und oben in eine Spitze ausgehend. Im Innern waren in konzentrischer Stellung zwei ringförmig gebogene Platinbleche von 9 cm Höhe und 3·5, bzw. 2·5 cm Durchmesser befestigt, von welchen Platindrähte durch die Glaswandung nach aussen führten. Die einander zugekehrten Oberflächen der beiden Elektroden betrugen 99 und 71 qcm. Es wurden zwei ganz gleiche Apparate hergestellt, die man mit einer konzentrierten Lösung von Jodkadmium, enthaltend 40 g desselben in 100 ccm, anfüllte. Der Lösung war absichtlich noch eine kleine Menge freies Jod zugesetzt worden. Nach Ausgleichung des Gewichts und äussern Volumens beider Gefässe zeigten dieselben noch folgende kleine Unterschiede:

	Gewicht	Volumen
Apparat *A*	380·158 g	236·718 ccm
„ *B*	380·155 g	236·702
Differenz	0·003 g	0·016

Zur Wägung stellte man die Apparate in zwei gleich schwere (86·650 g) Stative aus poliertem Messing, wodurch die Schalenbelastung auf etwa 466·8 g stieg.

Zur Stromerzeugung diente ein zweipoliger Gleichstrommotor, von dessen Überwicklung zwei Punkte mit zwei Schleifringen verbunden waren, an denen der Wechselstrom abgenommen wurde; die Zahl der Umdrehungen betrug etwa 1500 pro Minute. Die Stromintensität reduzierte man stets auf 3 Amp.

Der Vorgang, welcher sich bei der Einwirkung des Wechselstroms auf eine etwas freies Jod enthaltende Lösung von Jodkadmium abspielt, besteht darin, dass das Kadmium als komplexes Jodid in der Flüssigkeit bleibt, während ein Teil des Jods an beiden Elektroden abwechselnd aus dem ionisierten Zustand in den metalloiden, und umgekehrt, übergeht. Hiermit ist möglicherweise eine beträchtliche Erschütterung des Jodatoms verbunden. Da ein Strom von 1 Amp. in 1 Stunde 4·025 g *Ag* = 4·731 g Jod abscheidet, so muss der Vorgang bei 3 Amp. und 40stündiger Einwirkung, welche Verhältnisse bei den folgenden Versuchen in Anwendung kamen, sich auf 567·7 g Jod erstreckt haben.

Bei den ersten Versuchen zeigte der dem Wechselstrom 40 Stunden lang ausgesetzte Apparat B eine Gewichtsverminderung von 0·069 mg und nach abermals 40 Stunden noch eine weitere Abnahme um 0·027 mg. Es lag jedoch der Verdacht vor, dass diese Änderungen hervorgebracht sein konnten durch die Verminderung der Wasserhaut an der Aussenfläche des Gefässes, indem bei der Elektrolyse die Temperatur bis etwa 30 oder 35° stieg. Die beiden Gefässe waren nämlich nach ihrer Herstellung nicht mit verdünnter Schwefelsäure behandelt worden, wie es sonst bei allen andern Apparaten geschah, und die Wasserhaut konnte demnach beträchtlich sein. Es wurden nunmehr die Gefässe eine Woche lang in 12%ige Schwefelsäure gelegt, hierauf einige Tage in verdünntes wässeriges Ammoniak und zuletzt längere Zeit unter einer Glocke neben Chlorcalcium stehen gelassen.

Jetzt zeigte die Gewichtsdifferenz A — B der beiden Apparate, nachdem A 40 Stunden (erst 30 Stunden, dann nach 14stündiger Unterbrechung nochmals 10 Stunden) der Einwirkung des Wechselstroms (3 Amp.) ausgesetzt worden war, folgende Werte, welche das Mittel aus vier Einzelwägungen darstellen:

Zeit der Ausführunng		*A — B*	Mittlerer Wägungsfehler
Januar 1906.	Vor der Elektrolyse	3·145	± 0·004 mg
„ „	Nach „ „	3·141	± 0·005
	Änderung	0·004	± 0·009

Somit hat die Wechselstromanalyse keine Gewichtsänderung hervorgebracht, denn die aufgetretene Differenz von 0·004 mg ist so klein, dass sie in die Wägungsfehler fällt. Die Besprechung dieses Resultats erfolgt im letzten Kapitel der Abhandlung.

III. Lösungsvorgänge.

Herr Heydweiller hat bei seinen Versuchen gefunden, dass beim blossen Lösen von Kupfervitriol in Wasser Gewichtsverminderung eintrat, besonders wenn kleine Mengen Schwefelsäure zugesetzt wurden. Die betreffenden Beobachtungen sind in der früher (siehe Einleitung) gegebenen Tabelle mitgeteilt, aus derselben ist ersichtlich, dass in fünf Fällen Abnahme im Betrage von 0·029—0·126 mg stattfand, und nur in einem Falle eine innerhalb der Fehlergrenze liegende Zunahme.

Meine Versuche erstrecken sich auf den Lösungsprozess von Chlorammonium, Bromkalium und Uranylnitrat, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Salz und Wasser immer so bemessen wurde, dass bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Lösung der erstern erfolgte. Die Resultate, welche wenig untereinander übereinstimmen, sind in folgender Tabelle enthalten[1]).

Nr.	Zeit der Ausführung	Art der Gefässe	Angewandtes		Salzgehalt der Lösung	Gefäss	Beobachtete Gewichtsänderung	Wägungsfehler
			Salz	Wasser				
				Chlorammonium.				
1	1902	∩-Röhren. Altes	37·5 g	150·0 g	20·0 %	*A*	**—0·024** mg	±0·019 mg
2	November	Thüringer Glas	„	„	„	*B*	**—0·002**	0·006
3	1902	O-Gefässe mit	23·7	131·6	15·25	*A*	**+0·008**	0·006
4	Mai-Juni	Vakuummantel	„	„	„	*B*	**+0·005**	0·009
5	1902	∩ Jenaer	44·0	115·4	27·6	*A*	**+0·078**	0·009
6	Juni	Geräteglas	„	„	„	*B*	**+0·017**	0·010
7	1903	∩-Quarzgefässe,	60·0	160·0	27·3	*A*	**—0·008**	0·008
8	Juni-Juli	Harzverschluss	„	„	„	*B*	**+0·019**	0·014
9	1903 November	ebenso	51·0	134·0	27·6	*B*	**—0·033**	0·010
				Bromkalium.				
1	1902 Februar	∩ Jenaer Geräteglas	72·5 g	145·0 g	33·3 %	*A*	**—0·038** mg	±0·007 mg
				Uranylnitrat + 6 *aq*.				
1	1905	∩ Jenaer	136·0 g	136·0 g	50·0 %	*A*	**+0·009** mg	±0·014 mg
2	Juni	Geräteglas	„	„	„	*B*	**—0·010**	0·013
3	1905 Juli	ebenso	136·0	136·0	50·0	*A*	**—0·004**	0·017
				Chloralhydrat.				
1	1891 April	∩ Thüringer Glas	312·0 g	104·0 g	75·0 %	*B*	**—0·003** mg	±0·013 mg

[1]) In die Tabelle ist ferner noch ein alter, in meiner ersten Abhandlung beschriebener Versuch mit Chloralhydrat aufgenommen.

Die neun Versuche mit Chlorammonium lassen schliessen, dass der Lösungsvorgang dieses Salzes mit keiner Gewichtsänderung verbunden ist. Es traten sowohl Zunahmen wie Abnahmen ein, welche in sieben Fällen unter der Fehlergrenze von 0·03 mg liegen. Die wiederholt erhaltenen Vermehrungen, besonders die bedeutende bei Nr. 5, können davon herrühren, dass durch die Abkühlung, welche das Gefäss beim Lösungsprozess erfährt, eine erhebliche Verstärkung der Wasserhaut an der äussern Glasfläche stattfand, die vielleicht nicht immer vollständig zurückging.

Die Gewichtsänderung bei Bromkalium übersteigt sehr wenig die Fehlergrenze, und bei Uranylnitrat, sowie Chloralhydrat kann eine völlige Konstanz des Gewichtes behauptet werden.

Kupfersulfatlösung und Alkohol.

Im Anschluss an die obigen Versuche habe ich noch den Fall geprüft, wo die Ionen eines Salzes aus der Lösung verschwinden. In den einen Schenkel der ∩-Röhren wurden 116·5 g absoluter Alkohol, in den andern 107·8 g Kupfervitriollösung, enthaltend 25·0 g $CuSO_4 + 5H_2O$ nebst 8·7 g Paraffinöl eingefüllt. Wie ein besonderer Versuch zeigte, werden beim Mischen dieser Flüssigkeiten 24·75 g $CuSO_4 + 5H_2O$ = 99% kristallinisch ausgefällt.

Nr.	Zeit der Ausführung	Art der Gefässe	Abgeschiedenes $CuSO_4 . 5H_2O$	Gefäss	Beobachtete Gewichts-änderung	Wägungs-fehler
1	1902	∩ Jenaer	24·75 g	*A*	— 0·017 mg	± 0·009 mg
2	Jan.-Febr.	Geräteglas	„	*B*	+ 0·016	0·012

Die beiden Versuche zeigen, dass beim Übergang eines dissociierten Salzes in den festen Zustand keine Gewichtsänderung eintritt, ebensowenig wie dies auch bei der Spaltung in Ionen der Fall war.

Resultate.

1. Überblickt man die gesamte Zahl der erhaltenen Gewichtsänderungen, so fällt vor allem auf, dass dieselben ganz überwiegend in Abnahmen bestehen; auch die neuen Versuche bieten im allgemeinen wieder dasselbe Bild, wie meine frühern, sowie die von Heydweiller ausgeführten. Es sind angestellt worden:

1. von mir: 54 Versuche, wovon 42 mit —, 12 mit + Änderung,
2. von Heydweiller: 21 „ „ 19 „ —, 2 „ + „ .

Im ganzen haben also von 75 Versuchen, welche sich auf 14 verschiedene Reaktionen erstrecken, 61, entsprechend 81% eine Gewichts-

abnahme ergeben. Diese Erscheinung kann im Hinblick auf die Versuche mit indifferenten Substanzen, wo die erhaltenen + und — Änderungen (8 und 11) fast völlig gleich waren, nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen.

2. Die verschiedenen Reaktionen gaben sehr ungleich starke Verminderungen. Bezüglich meiner Versuche zeigten sich:

a) Starke Abnahmen bei den Reaktionen:

1. Silbersulfat oder -nitrat und Ferrosulfat (— 0·068 bis 0·199 mg bei neun Versuchen);
2. Jodsäure und Jodwasserstoff (— 0·047 bis — 0·177 mg bei neun Versuchen).

b) Schwache, den Versuchsfehler von 0·03 mg kaum übersteigende oder darunter befindliche Änderungen traten auf bei den Umsetzungen zwischen:

1. Eisen- und Kupfersulfat (— 0·004 bis — 0·041 mg);
2. Goldchlorid und Ferrochlorid (— 0·009 mg);
3. Jod und Natriumsulfit (— 0·021 und 0·034 mg bei den zwei neuen Versuchen, während die vier alten + und — Resultate ergeben hatten);
4. Uranylnitrat und Kaliumhydroxyd (+ 0·006 und + 0·002 mg);
5. Chloralhydrat und Kaliumhydroxyd (+ 0·012 mg);
6. Chlorammonium und Wasser (— 0·002 bis — 0·033 mg und + 0·005 bis + 0·019 mg);
7. Bromkalium und Wasser (— 0·038 mg);
8. Uranylnitrat und Wasser (— 0·004, — 0·010 und + 0·009 mg);
9. Chloralhydrat und Wasser (0·003 mg);
10. Kupfersulfatlösung und Alkohol (— 0·017 und + 0·016 mg).

Heydweiller hatte erhalten:

a) Starke Gewichtsverminderungen:

1. Bei der Reaktion zwischen Eisen und saurer oder alkalischer Kupfersulfatlösung (— 0·097 bis — 0·217 mg);
2. beim Lösen von Kupfervitriol in schwefelsäurehaltigem Wasser (— 0·072 bis — 0·126 mg);
3. beim Mischen von Kupfersulfatlösung und Kalilauge (— 0·045 bis — 0·092 mg).

b) Schwache unterhalb des Versuchsfehlers von 0·04 mg liegende Abnahmen bei:

1. der Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniak (— 0·026 und — 0·034 mg);
2. der Umsetzung zwischen Baryumchlorid und Schwefelsäure (— 0·016 mg).

3. Wenn bei den Reaktionen eine Gewichtsvermehrung eintrat, so war dieselbe immer nur von geringerer Grösse (+ 0·002 bis + 0·019 mg)

und innerhalb der Versuchsfehler (0·03 mg) liegend. Es stellt daher die Gewichtsabnahme die normale Erscheinung dar. Auch in den Fällen, wo die Verminderung nur klein ist und innerhalb der Beobachtungsfehler liegt, kann dieselbe doch möglicherweise der Wirklichkeit entsprechen; wenigstens lässt sich nicht wie bei kleinen positiven Abweichungen der Schluss ziehen, dass keine Gewichtsänderung stattgefunden habe.

4. Ein Zusammenhang der Gewichtsänderung mit dem Auftreten oder Verschwinden von Elektronen hat sich nicht zu erkennen gegeben. Siehe die in Kapitel III angegebenen Versuche.

5. Es fragt sich nun, wie die Gewichtsabnahmen sich erklären lassen. Man kann erstens den Verdacht aussprechen, dass immerhin noch eine äussere, bis jetzt nicht aufgefundene Ursache vorliegt, aber bei der Sorgfalt, mit welcher alle möglichen Fehlerquellen untersucht worden sind, dürfte diese Ansicht wenig Wahrscheinlichkeit haben. Dagegen deutet der Umstand, dass die Änderung nur bei gewissen Reaktionen, wie der Reduktion von Silber und Jod, in starkem Grade auftritt, und bei andern gering ist oder ganz ausbleibt, entschieden auf eine Beziehung zu dem chemischen Vorgang.

Da die Erklärung derartig sein muss, dass sie nur Gewichtsabnahmen und niemals -vermehrungen voraussetzen lässt, scheint keine andere Hypothese übrig zu bleiben, als die schon in der Einleitung erwähnte, nach welcher die Erscheinung auf dem Ablösen kleiner Masseteilchen aus den chemischen Atomen beruhen soll. Bei den radioaktiven Elementen nimmt bekanntlich die von Rutherford und Soddy aufgestellte und wohlbegründete Hypothese an, dass die Ursache ihrer Umwandlungen in einem stufenweisen Zerfall der Atome beruhe, welcher sich aber nur auf einen geringen Bruchteil der Gesamtmasse erstreckt und freiwillig eintritt. Finden chemische Reaktionen zwischen zwei Substanzen statt, so dürfte die Vorstellung, dass infolge der starken Erschütterung, welche die Atome erleiden, auch hier ein kleiner Teil ihrer Masse absplittert, nicht als unmöglich erscheinen. Dies besonders im Hinblick auf die beträchtliche Abnahme der potentiellen Atomenergie, welche bei von selbst erfolgenden und unter starker Wärmeentwicklung verlaufenden Umsetzungen stattfindet. Ob dabei ein weitgehender Zerfall weniger Atome stattfindet, wie bei den radioaktiven Substanzen, oder ob alle beteiligten Atome einen kleinen Verlust erleiden, bleibt unentschieden. Aber auch in dem letztern Falle wäre es denkbar, dass die angegriffenen Atome, indem sie nur eine minimale Änderung ihrer Zusammensetzung erfuhren, doch im wesentlichen ihre ursprünglichen

Eigenschaften noch beibehalten haben. Welcher Art endlich die abgelösten Atombruchstücke sind, muss dahingestellt bleiben. Elektronen scheinen bei chemischen Umsetzungen nicht frei zu werden, wenigstens fand Martinelli[1]), dass beim Auflösen von Kupfersulfat in schwefelsäurehaltigem Wasser oder von Kaliumbichromat in Wasser, sowie bei der Reduktion von Silbersulfat durch Ferrosulfat keine Ionisierung der die Substanzen umgebenden Luft bemerkbar ist. Dieselbe Beobachtung machte M. R. Campbell[2]).

Mit der Ansicht vom partiellen Atomzerfall stimmt bis jetzt nicht überein die Beobachtung, dass bei der Elektrolyse einer Jodkadmiumlösung mittels Wechselstroms keine Gewichtsabnahme auftrat, trotzdem der Vorgang der abwechselnden Bindung und Abtrennung von Elektronen am Jodatom sich auf etwa 568 g Jod erstreckt hatte. Doch bleibt es immerhin denkbar, dass diese Reaktion, obgleich sie mit einer erheblichen Änderung der Eigenschaften des Elements verbunden ist, doch keine so heftige Erschütterung des Jodatoms verursacht, wie die Umsetzung zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff, wo aus dem ersten Körper 3 Atome O und 1 Atom H, aus dem zweiten 1 Atom H vom Jod abgerissen wird. Ferner ist es vielleicht möglich, dass bei dem Versuch der Stromwechsel im Verhältnis zur Zeitdauer der Reaktion zu rasch erfolgte; hierüber würde eine Wiederholung mit einem in geeigneten Intervallen kommutierten Gleichstrom entscheiden können.

Schliesslich kommt noch folgender Punkt zur Erwägung: Die Gewichtsverminderungen bei den Reaktionen werden stets nur dann erklärlich sein, wenn man annimmt, dass ein Teil der Masse durch die Wandung des Glasgefässes austritt. Die Möglichkeit hiervon ist wegen der Unkenntnis der durchgehenden Teilchen schwer zu beurteilen, doch lässt sich wohl vermuten, dass ihre Grösse, da sie Atombruchstücke sind, weit unter derjenigen gewöhnlicher Moleküle bleibt. Immerhin kann daran erinnert werden, dass Kohlendioxyd langsam durch Glas hindurchwandert (Bunsen)[3]), ferner letzteres, freilich erst bei Temperaturen von etwa 600° an, für Wasserstoff, sowie Luft in nicht unerheblichem Grade durchlässig ist (Berthelot[4]) u. a.), ebenso glühende Quarzwände für Helium (Jaquerod und Perrot)[5]). Ferner scheint

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei (5) **13**, II, 217 (1904). — Chem. Centralblatt 1904, II, 1096.

[2]) Phil. Mag. (6) **9**, 545 (1905). — König, Beibl. 1905, 1070.

[3]) Wied. Ann. **20**, 558 (1883).

[4]) Compt. rend. **140**, 817. 821. 1253 (1905).

[5]) Compt. rend **139**, 789 (1904).

Helium schon bei gewöhnlicher Temperatur in Glas einzudringen, und zwar in verschieden starkem Grade (Ramsay und Soddy)[1]. Anderseits sind Glasröhren von 8 mm Durchmesser und 1·5 mm Wandstärke für Wasserstoff von 40—126 Atm. Druck völlig dicht befunden worden (Quincke)[2]. — Wenn ein Durchgang stattfindet, muss die Beschaffenheit der Glaswandung unzweifelhaft Einfluss besitzen. Dafür spricht bereits die bei der Reaktion zwischen Silbersalzen und Ferrosulfat gemachte Erfahrung, dass die Gewichtsabnahme fast völlig ausblieb, als die Innenseite der Gefässe behufs Dichtung mit einer Schicht von Paraffin überzogen wurde (Versuch 7, 8 und 12, 13). Die Dicke der Wandung, sowie die Zusammensetzung des Glases werden in Betracht kommen, und es ist künftig eine besondere Versuchsweise nötig, bei welcher ein und dieselbe Reaktion in Glasgefässen von sehr abweichender Beschaffenheit geprüft wird. Die Nichtübereinstimmung der Resultate, welche sich bei Ausführung der nämlichen Reaktion (z. B. Eisen- und Kupfersulfat) durch verschiedene Beobachter gezeigt hat, dürfte vielleicht in der Ungleichheit der Gläser ihren Grund haben.

Gegenwärtig bin ich genötigt, die Versuche zu unterbrechen und die bisher gemachten Beobachtungen in dieser noch unfertigen Form zu veröffentlichen. Künftig hoffe ich, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, welche mir in sehr dankenswerter Weise Unterkunft gewähren wird, die Arbeit fortsetzen zu können.

---

[1] Diese Zeitschr. **48**, 693 (1904).

[2] Pogg. Ann. **160**, 118 (1877).

Über die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung.

Von

A. Christoff.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Sofia.)

I. Die Absorptionskoeffizienten des H_2, N_2, O_2, CH_4 und CO für konzentrierte Schwefelsäure (Spez. Gew. 1·839).

Um die im nachfolgenden Abschnitte niedergelegte Untersuchung der Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung ausführen zu können, musste ich die Löslichkeit einiger Gase in Schwefelsäure bei 20° kennen. Da hierfür in der Literatur keine Angaben vorhanden sind, so habe ich die Löslichkeit selbst bestimmt und möchte diesen experimentellen Teil meiner Arbeit zunächst vorausschicken.

Bis jetzt hat nur Setschenow[1]) den Absorptionskoeffizienten des CO_2 für konzentrierte H_2SO_4 gemessen. Hierüber finde ich in dem Ostwaldschen Lehrbuch der allgemeinen Chemie[2]) folgendes: „Es hat sich das bemerkenswerte Resultat ergeben, dass der Absorptionsgehalt der reinen Schwefelsäure dem für Wasser fast gleich ist.“ Dasselbe gilt, wie ich gefunden habe, auch für N_2, O_2, CH_4 und CO. Nur H_2 wird von Schwefelsäure nur halb so stark als vom Wasser absorbiert.

Die Messungen wurden nach der wohlbekannten Ostwaldschen Methode[3]) ausgeführt. Vorversuche belehrten mich, welche Dimensionen für die Gasmessrohre und Absorptionsflaschen passend waren.

Als Gasmessrohre wurden zwei Röhren genommen, von denen die eine in Kubikmillimeter, die andere in 0·05 Kubikmillimeter eingeteilt war. Das Messrohr war durch einen Gummischlauch mit einem gleichweiten Rohre verbunden, welches beweglich war und einen Ausgleich der Sperrflüssigkeit (Quecksilber) ermöglichte. Oben war das Messrohr

---

[1]) Mem. der St. Petersburger Akad. **22**, 202 (1876).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 631.

[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2 Aufl.) **1**, 615.

einerseits mit dem Gasometer, anderseits mit dem Absorptionsgefäss verbunden.

Die frühern Forscher kochten die zu untersuchenden Flüssigkeiten in einem besondern Gefässe und leiteten dann durch Glasröhren die Flüssigkeit in das ausgepumpte Absorptionsgefäss. Da die Verbindung nur durch Gummischläuche bequem hergestellt werden kann, die konzentrierte Schwefelsäure aber sich nicht durch diese leiten lässt, und ausserdem die Unbequemlichkeiten dieser Versuchsanordnung speziell bei der konzentrierten Schwefelsäure sehr gross sind, so musste ich die Versuchsanordnung abändern.

Als Absorptionsgefäss diente ein Glaskolben, in dem die Schwefelsäure ausgekocht worden war. Der Kolben wurde auf $^7/_8$ seines Volumens angefüllt und fasste 800 g Schwefelsäure; er hatte einen 40 cm langen Hals, der mit einem Dreiweghahn endete. An dem Boden des Kolbens wurde von aussen Asbestpapier geklebt; oben wurde er mit einem Rückflusskühler verbunden, der verhindern sollte, dass immer neue Mengen Luft beim Kochen mit der Schwefelsäure in Berührung kämen und dadurch die Konzentration derselben änderten.

Ich benutzte eine von Merck in Darmstadt bezogene, chemisch reine Schwefelsäure, deren spezifisches Gewicht auf 1·84 angegeben war. Eine von mir ausgeführte Kontrollbestimmung ergab den genannten Wert 1·839, was nach der Tabelle von Lunge und Isler[1]) einer 95·6 %igen Säure entspricht. Die Schwefelsäure wurde in dem Kolben mit einem grossen Bunsenschen Brenner vorsichtig bis zum Kochen erwärmt. Zur Erleichterung des Siedens dienten einige Platindrahtstücke, die sich in dem Gefässe befanden. Noch ehe das Sieden eingetreten war, kondensierten sich die Dämpfe in grosser Menge an der Wand des Kolbens, während sie bei mässigem Sieden in dem Halse zur Verdichtung gelangten. Nach 15 Minuten langem Sieden wurde die Flamme des Brenners verstärkt, so dass die Dämpfe den Glashahn passierten und sich dort zu einer kleinen Menge Flüssigkeit kondensierten. Darauf wurde der Hahn geschlossen, der Brenner schnell entfernt, und die Flüssigkeit so einige Minuten unter vermindertem Drucke stehen gelassen.

Man kann sich durch wiederholte Versuche leicht überzeugen, dass bei der hohen Siedetemperatur der Schwefelsäure (330°) ein zehn Minuten langes Kochen völlig ausreicht, um jedes Gas aus der Flüssigkeit zu entfernen. Die Schwefelsäure zersetzt sich beim vorsichtigen Sieden nicht

[1]) Buchka, Physik.-chem. Tabellen 153.

merklich; das erkennt man an dem unveränderten Gewicht, selbst nach mehrmaligem Auskochen. Die kleine Menge SO_3, welche sich manchmal in der Flasche bildet, wird nach wenigen Sekunden von der Flüssigkeit wieder absorbiert.

Wenn sich beim Auskochen die Konzentration der Säure um 1% änderte, so würde dieses, wie ich aus meinen spätern Versuchen schliessen kann, auch eine Änderung um fast 1% des Absorptionskoeffizienten zur Folge haben. Dabei müssten aber die beim Kochen verwendeten 800 g Schwefelsäure 40 g SO_3 verlieren, damit die genannten 1%igen Änderungen sich zeigen. Da sich jedoch bei der beschriebenen Versuchsanordnung das Gewicht der Säure um weniger als 0·1 g ändert, so bleibt eine solche minimale Änderung der Konzentration ohne merklichen Einfluss auf die Resultate.

Die Flüssigkeit, die sich über dem Glashahne sammelt, wird vorsichtig in das Absorptionsgefäss hineingelassen.

Nachdem die Säure sich hinreichend abgekühlt hatte, wurde der Kolben in einen Wasserthermostaten hineingesetzt. Um zu prüfen, ob nicht etwa Luft in den Kolben eingedrungen war, verband ich ihn mit einer Quecksilberpumpe: der Klang des Quecksilbers in der Pumpe zeigte, dass das Gefäss stets luftfrei war. Dieses erklärt sich daraus, dass einerseits die schweren Dämpfe der Schwefelsäure die Luft gut vertreiben, und dass anderseits die Säure, die sich über dem Glashahne kondensiert, ein vorzügliches Schmiermittel für den Glashahn selbst abgibt.

Nachdem man sich überzeugt hatte, dass der Kolben luftleer war, wurde er durch eine Bleikapillare mit einem Dreiweghahn verbunden, durch welchen Gas aus dem Gasometer in den Absorptionskolben und in das Gasmessrohr geleitet werden konnte.

Um ein zufälliges Springen der Kapillare zu verhüten, war dieselbe in ein dickwandiges Kautschukrohr gesteckt worden, dessen Ende zugleich zur Verbindung der Kapillare mit dem Kolben diente.

Durch Drehen des an dem Kolben befindlichen Glashahnes wird langsam Gas aus dem Gasometer hereingelassen und dann auch die Verbindung mit dem Gasmessrohr hergestellt. Das Gas im Kolben nimmt bald die Temperatur des Thermostaten an, was man an dem Stande des Quecksilbers in dem Gasmessrohre leicht erkennen kann. Sobald dies eingetreten ist, wird der Stand des Quecksilbers abgelesen, und durch wiederholtes Schütteln wird die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt.

Man könnte jetzt annehmen, da das Gas schon eine kurze Weile mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung war, ehe der Stand

des Quecksilbers abgelesen werden konnte, dass die Flüssigkeit schon eine merkliche Menge Gas in sich aufgenommen hätte. Aber vergegenwärtigen wir uns, dass das Gas nur mit einer kleinen Oberflächenschicht in Berührung stand, und dass die Diffusion des Gases in der Flüssigkeit nach unten ausserordentlich klein ist, so ist von vornherein wahrscheinlich, dass der entstehende Fehler hinter dem Beobachtungsfehler zurückbleiben wird. Diese Annahme hat sich, wie folgende Versuche bestätigen, als völlig zutreffend erwiesen.

1. Bestimmte ich nach meiner Methode die Absorptionskoeffizienten in Wasser, so fand ich, dass dieselben mit den Resultaten anderer Forscher nach der obenerwähnten alten Methode übereinstimmten.

2. Nachdem einmal das Gas die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, ändert sich der Stand des Quecksilbers 20 Minuten lang gar nicht.

3. In einem Falle wurde die Schwefelsäure, nachdem sie ausgekocht und abgekühlt worden war, 48 Stunden lang in ruhendem Zustande mit der Luft in Berührung gelassen. Dann wurde die Luft durch reinen Stickstoff ersetzt und durch Schütteln die Säure mit reinem Stickstoff gesättigt; es zeigte sich dann, dass die Säure, während sie mit der Luft in Verbindung gewesen war, keine merkliche Menge Stickstoff aus derselben aufgenommen hatte.

Alle diese Tatsachen beweisen, dass gegen die von mir angewandte Methode nichts einzuwenden ist.

Die Temperatur der Schwefelsäure wurde auf 20° ($\pm$ 0·02) konstant erhalten, die des Gases auf 19 oder 20°. Die Barometerschwankungen wurden, da die Versuche nicht lange dauerten, ausser acht gelassen.

Die von mir untersuchten Gase wurden nach den Angaben von Bender und Erdmann[1]) hergestellt, und zwar in folgender Weise:

H_2 aus chemisch reinem Zn und verdünnter H_2SO_4;

O_2 aus chemisch reinem Kaliumchlorat durch Erhitzen in einer Gasretorte;

N_2 aus der atmosphärischen Luft, indem man einen langsamen Strom Luft durch eine mit Kupfer gefüllte Glasröhre leitete, die in einem Verbrennungsofen erhitzt wurde. Das Kupfer wurde vor der Verwendung durch Glühen im Wasserstoffstrom von einer Oberflächenoxydschicht befreit;

CO durch Zersetzen von Ameisensäure mit H_2SO_4;

---

[1]) Chemische Präparatenkunde 1893, I, II.

CH_4 durch Erhitzen von Natronkalk und wasserfreiem Natriumacetat in einer eisernen Schale. Die Gase wurden durch eine grosse Waschflasche mit konzentrierter, durch eine solche mit rauchender Schwefelsäure und endlich noch durch einen Glaszylinder der mit in konzentrierter H_2SO_4 getränktem Bimsstein gefüllt war, geleitet. Endlich strichen sie noch durch ein erhitztes, mit Palladiumasbest gefülltes Rohr.

Als Gasometer diente eine sechs Liter fassende Mariottesche Flasche mit luftfreiem Wasser als Sperrflüssigkeit.

Die Gase wurden vor der Absorption in zwei Waschflaschen mit konzentrierter H_2SO_4 getrocknet.

Der Absorptionskoeffizient wurde nach der Formel;

$$\beta = \frac{\lambda}{1 + \alpha t}$$

berechnet, wo λ die Löslichkeit, α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase und t die Temperatur bedeutet.

Jeder Absorptionskoeffizent wurde als Mittel aus mindestens drei übereinstimmenden Werten bestimmt. In der folgenden Tabelle 1 sind die von mir gemessenen Absorptionskoeffizienten für 95·6 % H_2SO_4 bei 20° mit den Bunsenschen[1]) für Wasser und Alkohol und den Gniewosz-Walfizschen[2]) für Petroleum zusammengestellt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Absorptionskoeffizienten für Schwefelsäure jenen für Wasser nahe gleich sind.

Ordnet man die Gase der Grösse ihrer Absorptionskoeffizienten nach, so erhält man Tabelle 2. Aus derselben ist ersichtlich, dass die Reihenfolge der Gase bei der Schwefelsäure und dem Alkohol dieselbe ist. Beim Wasser bleibt nur der Wasserstoff und beim Petroleum das Methan nicht an derselben Stelle.

Ausserdem ordnen sich die Absorptionskoeffizienten im grossen und ganzen nach den Molekulargewichten der Gase, was auf eine molekulare Attraktion bei der Absorption hindeutet. CH_4 macht jedoch bei allen Flüssigkeiten eine Ausnahme; ebenso bleibt H_2 nicht an der entsprechenden Stelle beim Wasser. N_2 und CO haben gleiche Molekulargewichte und recht verschiedene Absorptionskoeffizienten.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass der Absorptionskoeffizient der Luft für Wasser und H_2SO_4 fast identisch ist. Wenn es sich darum handelt, ganz reine Gase herzustellen, muss man die zum Trocknen der

---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden (2. Aufl.).

[2]) Diese Zeitschr. 1, 70 (1887).

Gase dienende Schwefelsäure durch Auskochen von der Luft befreien. Beim Wasser kann man durch Auspumpen die grösste Menge der Luft entfernen. Das ist aber bei der Schwefelsäure nicht möglich.

Tabelle 1.

	95·6% H_2SO_4	H_2O	C_2H_5OH	Petroleum
H_2	0·01020	0·01930	0·06668	0·0582
N_2	0·01555	0·01403	0·1204	0·117
CO	0·02164	0·02312	0·2041	0·123
O_2	0·02945	0·02838	0·2840	0·202
CH_4	0·03072	0·03499	0·4710	0·131
CO_2	0·9230[1]	0·90140	2·9465	1·170
Luft	0·01703	0·01704	—	—

Tabelle 2.

H_2SO_4	H_2O	C_2H_5OH	Petroleum
H_2	N_2	H_2	H_2
N_2	H_2	N_2	N_2
CO	CO	CO	CO
O_2	O_2	O_2	CH_4
CH_4	CH_4	CH_4	O_2
CO_2	CO_2	CO_2	CO_2

II. Die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung.

1. Schwefelsäure—Wassergemische.

In einer frühern Abhandlung[2]) habe ich für die Absorption des CO_2 in binären Gemischen zweier Flüssigkeiten Kurven gefunden, deren Gang von der Absorptionsfähigkeit der reinen Flüssigkeiten und von der Änderung der Oberflächenspannung der Gemische abhängig war.

Vor mir hat nur Skirrow[3]) die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung untersucht, und zwar hat er die Löslichkeit des CO in mehrern Gemischen organischer Flüssigkeiten mit den von Whatmough[4]) bestimmten Oberflächenspannungen derselben Gemische verglichen[5]). Ich stellte mir nun die Frage, ob eine ähnliche Abhängig-

[1]) Setschenow, loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **53**, 321 (1905).

[3]) Diese Zeitschr. **41**, 139 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **39**, 129 [1905).

[5]) Was weitere Arbeiten über Löslichkeitskeitsbeeinflussung betrifft, so haben Hoffmann und Langbeck (Diese Zeitschr. **51**, 133. 1905) die Literatur vollständig zitiert.

keit auch bei andern Gasen zu finden sei. So z. B., ob bei einem Gemisch, dessen Oberflächenspannungskurve ein Maximum zeigt, alle Absorptionkurven der Gase ein Minimum haben.

Es wurden zwei Flüssigkeitskurven gewählt: 1. deren Oberflächenspannungen nicht allzu verschieden waren; 2. die beim Vermischen entweder ein ausgeprägtes Minimum oder Maximum bezüglich ihrer Oberflächenspannung zeigen. Diesen Bedingungen entsprechen Wasser und Schwefelsäure am besten, denn wenn nach Whatmough die Oberflächenspannung des Wassers mit 7·557 anzusetzen ist, so ist sie bei der 95·6%igen Schwefelsäure gleich 6·192. Die Oberflächenspannung der Mischungen beider Flüssigkeiten zeigen ein ausgeprägtes Maximum. Da ausserdem die Dampfspannungen der beiden Flüssigkeiten ebenso wie ihrer Mischungen klein sind, so werden die Fehlerquellen bei der Untersuchung dadurch vermindert. Ferner habe ich auch oben gezeigt, dass die Absorptionskoeffizenten der meisten Gase für beide Flüssigkeiten nahezu gleich sind, so dass eine einfache und übersichtliche Gestaltung der Erscheinungen zu erwarten ist.

Von der konzentrierten Schwefelsäure, welche das spezifische Gewicht 1·839 hatte, wurden zwei Mischungen hergestellt:

1 Volumen 95·6% H_2SO_4 + 3 Volumen H_2O
1 „ „ H_2SO_4 + 1 „ „

Die erste Mischung hatte das spezifische Gewicht 1·271, was nach Lunge und Isler[1]) einer 35·82%igen Schwefelsäure entspricht; die zweite entsprach einer 61·62%igen Säure mit einem spezifischen Gewicht von 1·523.

Die Oberflächenspannung aller untersuchten Flüssigkeiten wurden von mir nach der Methode von Whatmough bestimmt. Zu diesem Zwecke habe ich nach den Angaben dieses Forschers einen Apparat konstruiert, mit dessen Hilfe man die Oberflächenspannung leicht und genau bestimmen kann. Eine sehr praktische Änderung an dem Whatmoughschen Apparat ist dadurch getroffen worden, dass ich in der Mitte des Schwefelsäuremanometers einen Glashahn angebracht habe. Sobald der Blasenstrom aus der Kapillarenspitze aufhört, wird der Hahn zugedreht, und man kann den Stand des Manometers bequem ablesen.

Ich verwandte nur eine Kapillarenspitze, die 1·8 mm lang war, und durch welche Luftblasen im Wasser erst unter 144 cm Schwefelsäuredruck auftreten. Alle von mir bei 15° bestimmten Oberflächen-

---

[1]) Buchka, Physik.-chem. Tabellen 153.

spannungen stimmen mit den Angaben von **Whatmough** gut überein. Nach seiner Tabelle berechnet sich die Oberflächenspannung der 35·82%igen Schwefelsäure auf 7·936 und der 61·62%igen Säure auf 7·966. Von mir wurde für beide Mischungen experimentell 8·088 gefunden.

Die Absorption der Gase wurde nach der oben beschriebenen Methode bestimmt. Nur dauerte das Auskochen der Mischungen 50 Minuten, und die verwendeten Flüssigkeiten wurden öfter erneuert.

Da die Versuche bei einer Zimmertemperatur von 17—20° ausgeführt wurden, so wurden hier nicht die Absorptionskoeffizienten der Gase (bei 0°), sondern die **Ostwald**sche Löslichkeit (bei 20°) berechnet und zwar nach folgender Formel:

$$\lambda_2 = \frac{v \, . \, s \, [1 + \alpha (20 - t)}{p},$$

wo: v das Gasvolumen,
p das Gewicht der verwendeten Lösung,
s das spezifische Gewicht der verwendeten Lösung, und
t die Temperatur des Gases bedeutet.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Löslichkeiten der Gase mit 10^3 multipliziert angegeben.

Alle Gase zeigen kleinere Löslichkeit in den Gemengen als in reinem Wasser oder in 95·6%iger Schwefelsäure.

In der Figur sind die erhaltenen Resultate graphisch dargestellt. Alle Absorptionskurven ohne Ausnahme zeigen ein Minimum.

Damit habe ich meine erste Frage beantwortet: der Einfluss der Oberflächenspannung hat sich bei allen Gasen unabhängig von der Natur desselben im gleichen Sinne geltend gemacht.

Tabelle 3.

	λ_1 95·6% H_2SO_4	λ_2 61·62% H_2SO_4	λ_3 35·82% H_2SO_4	λ_4 H_2O
H_2	10·97	7·081	9·544	20·77
N_2	16·72	6·144	8·447	15·37
CO	23·27	9·582	11·40	24·82
O_2	31·66	13·30	15·61	30·46
CH_4	33·03	14·07	18·15	37·56
CO_2	992·4	719·1	652·1	967·4

Während die Oberflächenspannungskurve ein Maximum zeigt, zeigen alle Löslichkeitskurven ein Minimum.

Berechnet man aber jene Gasmenge, welche die verdünnte Mischung (1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_2O) absorbiert hätte, wenn beim Vermischen



keine Erniedrigung der Löslichkeit stattfinden würde, so erhält man die Zahlen L in der Tabelle 4. Zieht man von dieser berechneten Löslichkeit die beobachtete λ_3 ab, so erhält man die Differenz d, welche für

die verschiedenen Gase verschieden gross ist. Der Bruch $\frac{d}{L}$ gibt die relative Erniedrigung der Löslichkeit in Prozenten an.

Tabelle 4.
Mischung: 1 Volumen H_2SO_4 + 3 Volumina H_2O.

	L	λ_3	d	$\frac{d}{L}$ %
H_2	18·56	9·544	9·016	48·6
N_2	15·71	8·447	7·260	47·3
CO	24·44	11·40	13·04	53·4
O_2	30·76	15·61	15·15	49·2
CH_4	36·43	18·15	18·28	50·2
CO_2	977·4	652·1	325·1	33·3

In der Tabelle 5 sind die Werte L, λ_2, d und $\frac{d}{L}$ für das konzentrierte Gemenge (61·62 %) H_2SO_4 angegeben.

Tabelle 5.
Mischung: 1 Volumen H_2SO_4 + 1 Volumen H_2O.

	L	λ_2	d	$\frac{d}{L}$ %
H_2	15·87	7·081	8·799	55·4
N_2	16·04	6·144	9·897	60·4
CO	24·04	9·582	14·46	60·2
O_2	31·06	13·30	17·76	57·1
CH_4	35·99	14·07	21·22	60·1
CO_2	979·9	719·1	260·8	26·6

In beiden Tabellen zeigt das CO_2 eine Erniedrigung der Löslichkeit, die sich sehr stark von derjenigen aller andern Gase unterscheidet, eine Tatsache, welche man erwarten konnte, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Löslichkeit dieses Gases für Wasser und konzentrierter Schwefelsäure 30—100 mal grösser ist als diejenige der übrigen Gase.

Der Wasserstoff, der von Wasser doppelt so stark absorbiert wird, als von Schwefelsäure, zeigt nur in der Tabelle 5 eine 5 % kleinere Erniedrigung als die übrigen Gase. Die Gase N_2, CO, CH_4 haben in der Tabelle 5 identische Erniedrigungen.

Aus dem bisher Gesagten kann man mit Sicherheit schliessen, dass die Löslichkeit der Gase in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser von der Oberflächenspannung gleich stark beeinflusst wird.

Nun haben wir aber erwähnt, dass beide untersuchten Gemenge sowohl nach meinen Versuchen wie nach denen Whatmoughs, gleiche Oberflächenspannungen haben. Trotzdem sind die Erniedrigungen der Absorption in beiden Gemischen nicht gleich gross. Das zweite Ge-

menge, in dem mehr Schwefelsäure als Wasser enthalten ist, weist eine grössere Erniedrigung auf. Dieses Resultat befindet sich in Übereinstimmung mit der Änderung der Oberflächenspannung, welche die reinen Flüssigkeiten beim Vermischen erleiden. Während die Oberflächenspannung des Wassers von 7·557 auf 8·088 ansteigt, steigt jene der Schwefelsäure von 6·192 auf 8·088.

Man kann diese Erniedigung der Löslichkeit dem Umstand zuschreiben, dass sich in den Gemischen Komplexe von Schwefelsäure und Wasser bilden. Eine solche Bildung von Komplexen würde nicht ohne Einfluss auf die Grösse der Oberflächenspannung bleiben: beim Zusammentreten der Moleküle müsste auch eine Vergrösserung der Spannung eintreten. Wenn nun auch der von uns angenommene Zusammenhang zwischen Bildung von Komplexen und Änderung der Oberflächenspannung auch nicht richtig wäre, so werden die gesonderten Tatsachen — Komplexbildung und Vergrösserung der Oberflächenspannung — in demselben Sinne auf die Erniedrigung der Löslichkeit von Gasen in Gemischen wirken, als wenn dieser Zusammenhang tatsächlich existierte.

2. Reine Flüssigkeiten.

Da eine verhältnismässig kleine Änderung der Oberflächenspannungen des Wassers und der Schwefelsäure bei dem Vermischen mit einer 50- bis 60 %igen Änderung der Absorptionsfähigkeit dieser beiden Flüssigkeiten für die meisten Gase begleitet ist, dürfte die Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeiten unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung die Hauptrolle bei der Absorption von Gasen spielen.

Betrachtet man die Tabelle 1, so sieht man in der Tat, dass alle Gase kleinere Absorptionskoeffizienten für Wasser als für Alkohol aufweisen. Dementsprechend ist die Oberflächenspannung des Wassers (7·557) grösser als jene des Alkohols (2·411). Das Verhalten der konzentrierten Schwefelsäure und des Petroleums kann nicht als normales Beispiel angesehen werden, denn wie bekannt besteht die 95·6 %ige H_2SO_4 beinahe aus einem Molekül H_2O und drei Molekülen H_2SO_4 und das Petroleum aus mehrern flüssigen Kohlenwasserstoffen.

In der Literatur finde ich, dass der Absorptionskoeffizient des CO für mehrere reine Flüssigkeiten bestimmt ist. Ich habe die Oberflächenspannung dieser Flüssigkeiten gemessen. Auch Whatmough hat die Oberflächenspannung der meisten Flüssigkeiten untersucht, nur für Anilin und Nitrobenzol hat er keine Zahlen angegeben. Obwohl meine Resul-

tate mit den Whatmoughschen gut übereinstimmen, führe ich doch auch seine Zahlen an.

In der Tabelle 6 sind neun chemische Verbindungen, deren Konstitution ausserordentlich verschieden ist, nach der Grösse ihrer Oberflächenspannungen angeordnet. In der zweiten Kolumne sind die Absorptionskoeffizienten für CO, welche von Skirrow (loc. cit.) bei 25° direkt bestimmt wurden, angegeben. Nur für Wasser und Alkohol sind die Koeffizienten nach den Bunsenschen Tabellen berechnet.

Tabelle 6.

	f	β	$f \cdot \beta$
Wasser	7·557	0·02192	0·17
Anilin	4·590	0·053	0·24
Nitrobenzol	4·485	0·093	0·42
Benzol	2·894	0·174	0·50
Toluol	2·854	0·182	0·52
Essigsäure	2·808	0·173	0·49
Chloroform	2·733	0·207	0·57
Alkohol	2·411	0·2044	0·49
Aceton	2·376	0·238	0·57

Aus dieser Kolumne ersieht man, dass die Absorptionskoeffizienten abnehmen, wenn die Oberflächenspannungen zunehmen, woraus folgt, dass ein sicherer Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Absorption besteht.

Das Produkt $\beta . f$, welches in der dritten Kolumne angegeben ist, beweist, dass eine Reziprozität zwischen Oberflächenspannung und Absorption vorhanden ist.

Jedenfalls darf man aus diesen Zahlen mit Sicherheit folgende zwei Sätze ableiten:

1. Zwei reine Flüssigkeiten, welche gleiche Oberflächenspannungen haben, werden auch gleiche Absorptionsfähigkeit aufweisen.

2. Wenn eine Flüssigkeit recht grosse Oberflächenspannung besitzt, wird ihre Absorptionsfähigkeit klein sein und umgekehrt.

Als ein ausgezeichnetes Beispiel für den ersten Satz kann das Verhalten von Benzol, Toluol und Essigsäure angesehen werden. Als Beispiele für den zweiten Satz führe ich folgendes an:

Skirrow sagt, dass der Absorptionskoeffizient des CO für Glycerin „sehr klein“ ist. Daraus schloss ich, dass die Oberflächenspannung des Glycerins sehr gross sein würde. Diese Annahme bestätigte sich; ich fand für chemisch reines Glycerin die Oberflächenspannung 6·447.

Ebenso besitzt das Quecksilber, entsprechend seiner sehr grossen Oberflächenspannung (**50·39**), kleine Absorptionsfähigkeit.

Resultate.

1. Die Absorptionskoeffizienten der konzentrierten Schwefelsäure sind jenen für Wasser nahe gleich.

2. Während die Kurve der Oberflächenspannung der Schwefelsäure-Wassermischungen ein Maximum zeigt, zeigen die Absorptionskurven der Gase H_2, N_2, O_2, CH_4 und CO wie jene des CO_2 ein Minimum.

3. Die Erniedrigung der Absorption ist für CO_2 kleiner als für die übrigen Gase, welche fast gleiche Erniedrigungen zeigen.

4. Der Einfluss der Oberflächenspannung ist auf die konzentrierte Lösung stärker.

5. Ordnet man die reinen Flüssigkeiten nach der Grösse ihrer Oberflächenspannung in aufsteigender Reihe, so ordnen sich die Absorptionskoeffizienten für CO in absteigender Reihe. Das Produkt aus der Oberflächenspannung und des Absorptionskoeffizienten ist für die verschiedensten Flüssigkeiten von derselben Grössenordnung.

Diese Arbeit wurde im hiesigen chemischen Institut ausgeführt, und ich benutze die Gelegenheit, Herrn Prof. Raikoff für seine Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

Sofia, im Februar 1906.

Berichtigung meiner Notiz zum Thema „Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie".

Von

Erich Brunner.

Meine Behauptung[1]), die Gleichung:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chem. Widerstand}}\ ^{2)}$$

gelte nicht für wechselnde Konzentrationen, ist unrichtig, denn sie setzt voraus, dass der chemische Widerstand von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe (soweit sie das Medium nicht ändern) nicht abhängt. Eine solche Konstanz des chemischen Widerstandes ist aber weder durch Analogien nahegelegt, noch, soviel ich weiss, in der Literatur behauptet worden.

Vielleicht war aber in meiner Ausführung der Hinweis darauf, dass Reaktionsgeschwindigkeit und treibende Kraft (auf die von mir am angeführten Ort bezeichnete Art definiert) auch bei der gleichen Reaktion einander bei wechselnder Konzentration nicht einfach proportional sind, nicht ganz überflüssig, obwohl das Gegenteil auch hier meines Wissens nie behauptet worden ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. 51, 106 (1905).

[2]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie. 4. Aufl. S. 656.

Berlin, 3. Mai 1906.

Bücherschau.

Les sources des théories physiques: **Les origines de la statique par P. Duhem.** Tome premier. 360 S. Paris, A. Herman 1905.

Schon seit einiger Zeit konnte man beobachten, dass der unermüdliche Forscher, der bislang enorme Gebiete der mathematischen Physik von seinem wohlbekannten allgemeinen Standpunkte aus bearbeitet hatte, sich methodischen und geschichtlichen Fragen zuwendete. Es bedarf keiner besondern Auseinandersetzung darüber, wie viel erfolgreicher die gedankliche Entwicklung der Wissenschaft von einem schöpferisch selbsttätigen Forscher dargestellt werden kann, als von dem durchschnittlichen Historiker; so ergaben denn auch jene Arbeiten Darstellungen, die sich denen Ernst Machs an die Seite setzen lassen, wenn auch vielleicht die allseitig abgeklärte Ruhe des Urteils und die von allen Zufälligkeiten der Nationalität unbeeinflusste Gerechtigkeit der Darstellung nicht ganz erreicht wurden.

Heute liegt der erste Band eines ganz der Geschichte der Wissenschaft gewidmeten Unternehmens vor uns, der darauf schliessen lässt, dass wir noch eine lange Reihe späterer Bände auf gleichem oder ähnlichem Gebiete zu erwarten haben. Bei allem Dank, der dem Verfasser für sein Werk und die Beibringung eines vielfach neuen Materials gesagt werden muss, darf doch die Bemerkung nicht unterdrückt werden, dass es besser gewesen wäre, wenn das Buch vor der Drucklegung noch einmal einer systematischen Überarbeitung unterzogen worden wäre. Denn was wir vor uns haben, ist nicht eine Geschichte der ältern Statik, sondern es sind Materialien zu einer solchen Geschichte in Gestalt einzelner Aufsätze, die nicht chronologisch geordnet sind. Nach einer Einleitung über Aristoteles und Archimedes wird Lionardo da Vinci und sein Nachfolger und Plagiator Cardanus behandelt; darauf folgen Alexandrinische Quellen und die Statik des Mittelalters, und erst beim achten Kapitel tritt Lionardo wieder auf. In der Vorrede hat uns der Verfasser dargelegt, wie er, von der üblichen Auffassung ausgehend, dass die Mechanik zwischen Archimedes und Lionardo keine Fortschritte gemacht habe, eine entsprechende Darstellung begonnen hat und erst später auf die Existenz jener unbekannten mittelalterlichen Mechanik durch seine Archivforschungen gekommen ist. Dies ist sehr gut in einer Vorrede darzulegen, wie es der Verfasser auch getan hat; aber es ist nicht abzusehen, welchen Nutzen es dem Leser bringen soll, den zufälligen Forschungsgang des Autors selbst mitzumachen in einem Falle, wo dieser Gang nicht eine innere Entwicklung bedeutet, sondern nur die Folge eines aus der frühern Geschichte des Faches übernommenen und durch die eigene Forschung verbesserten Irrtums war. Denn die notwendige Folge ist natürlich, dass die gesamte Darstellung noch einmal in der richtigen Reihenfolge und unter Herausarbeitung der Leitgedanken ausgeführt werden muss. Wir hoffen, dass sich der Verfasser auch dieser Mühe seinerzeit nicht entziehen wird; aber vielleicht wäre es uns lieber gewesen, nur

jenes künftige Buch zu erhalten, auch wenn wir darauf noch ein wenig hätten warten müssen. Bei der ungewöhnlichen Leistungsfähigkeit Duhems hätte es ja nicht lange gedauert. *W. O.*

Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie von H. A. Lorentz. 62 S. Berlin, J. Springer 1905. Preis M. 1.50.

Dass ein Meister seines Faches hier zu Wort gekommen ist, um die so überaus merkwürdigen neuesten Fortschritte der Wissenschaft auf dem Gebiete der Elektrik einem weiteren Kreise anschaulich zu machen, ergibt sich nicht nur aus der wundervoll klaren Darstellung, sondern vielleicht noch eindringlicher aus der Unbefangenheit, mit welcher die noch vorhandenen Unvollkommenheiten und Unzulänglichkeiten des neuen Gedankenkreises aufgewiesen werden. So ist das Schriftchen rückhaltlos sowohl seines Inhaltes, wie seiner Form wegen zu empfehlen. *W. O.*

Die Entwicklung der Spektrochemie von J. W. Brühl. 37 S. Berlin, J. Springer 1905. Preis M. 1.—.

Dieses Schriftchen verdankt einer ehrenvollen Einladung an den Verfasser, die Summe seiner wissenschaftlichen Lebensarbeit vor einem weitern Kreise darzulegen, seinen Ursprung. Hier handelt es sich allerdings nicht um neueste Erwerbungen der Wissenschaft, sondern um einen Überblick über stetige Arbeit auf dem gleichen Felde, der sich der Verfasser seit fast einem Menschenalter hingegeben hat. Somit wird es dem Physikochemiker nichts wesentlich Neues bringen; dem im Gebiete der organischen Chemie tätigen Fachgenossen mag es aber zeigen, wieviel Aufklärung auch seinen Problemen durch die Anwendung physikalischer Messungen gebracht werden kann. *W. O.*

Leçons de chimie à l'usage des élèves des mathématiques spéciales par H. Gautier et G. Charpy. 4 ed., entièrement refondue. 522 S. Paris, Gauthier-Villars 1905.

Die erste Auflage dieses Buches ist vor etwa einem Dutzend Jahren (9, 527) angezeigt worden. Der damals getadelte Umstand, dass der Schilderung der einzelnen Stoffe eine Einleitung vorangeschickt ist, welche die Kenntnis zahlreicher Stoffe bereits voraussetzt, ist inzwischen nicht behoben worden, und der Tadel muss aufrecht erhalten werden. Sonst macht sich überall das Bestreben erfreulich geltend, den Lehrinhalt der Chemie in modernem Sinne darzustellen; u. a. werden einseitige Reaktionen von Gleichgewichten bereits typographisch unterschieden.

Im einzelnen sind einige Bemerkungen zu machen. Bei der Darstellung der Kristallographie (Seite 6 u. ff.) wäre auf die moderne Entwicklung der Kristallsysteme aus dem Symmetriebegriff hinzuweisen gewesen. Seite 26 ist bei der sonst ganz rationellen Entwicklung des Molekularbegriffes, die in erfreulichster Weise frei ist von entbehrlichen hypothetischen Bestandteilen, inkonsequenter Weise Wasserstoff = 2 statt Sauerstoff = 32 als Norm angegeben, während die Verbindungsgewichte richtig mit $O = 16$ definiert sind. Seite 57 u. ff. ist der Begriff der „falschen Gleichgewichte" in anderer Weise angewendet, als üblich ist, indem metastabile Zustände mit diesem Namen bezeichnet werden. Sonst versteht

man nach den Anschauungen der französischen Schule unter falschen Gleichgewichten solche Gebilde mit überschüssiger freier Energie, die aus echten Gleichgewichten durch Erniedrigung der Temperatur entstehen, indem alsdann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur sehr klein, sondern streng gleich Null geworden sein soll. Bekanntlich ist es zweifelhaft, ob eine derartige Auffassung rationell ist, und es erscheint nicht zweckmässig, den Namen anderweit zu verwenden, bevor jene Begriffsbildung abgeschlossen ist. Seite 98 werden die thermochemischen Rechnungen noch nach dem umständlichen Schema der zwei Zyklen vorgeführt, während doch inzwischen die einfache Rechnung mit den thermochemischen Energiegleichungen allgemein angenommen ist.

Trotz dieser kleinen Ausstände wird man dem Buche indessen die Anerkennung nicht versagen, dass es zu den besten seiner Art gehört. *W. O.*

Geschichte der grössten technischen Erfindungen von F. M. Feldhaus. Kulturgeschichtliche Bücherei Nr. 6. 68 S. Kötzschenbroda und Leipzig, A. Thalwitzer o. J. Preis M. —.60.

Der Titel dieses Heftchens ist irreleitend; es handelt sich, wie aus dem geringen Umfang und Preis zu vermuten ist, um eine sehr verkürzte, auf weitere Kreise berechnete Darstellung der äussern Geschichte einiger Erfindungen, wie Kompass, Feuerwaffen, Buchdruckerei usw. Über das Chronikartige geht die Schilderung nicht hinaus; so ist beispielsweise am Schlusse die Bedeutung der vergeblichen Versuche, ein Perpetuum Mobile zu konstruieren, völlig verkannt. Jene misslungenen Versuche bilden die Grundlage für die Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. *W. O.*

Text-Books of Physical Chemistry, edited by Sir William Ramsay. **Spectroscopy** by E. C. C. Baly. XI + 550 S. London, Longmans, Green & Co. 1905. Preis 10 sh. 6.

In der Reihe der Einzellehrbücher der physikalischen Chemie, die der berühmte Führer dieses Faches in England herausgibt, ist das vorliegende eine vorzügliche und originale Leistung. Der Verfasser ist mit vielen Seiten des beschriebenen Gegenstandes aus persönlicher Erfahrung vertraut und zeigt dadurch auch ein gesundes Urteil über andere Gegenstände. Der Inhalt erstreckt sich nach einer geschichtlichen Einleitung auf Spalt, Prisma und Fernrohr in Theorie und Praxis, das Beugungsgitter, das infrarote und ultraviolette Spektrum, die Interferenzmethoden, Photographie und Herstellung der Spektra, deren Natur, Zeemann-Effekt, Linienserien, Änderungen der Wellenlänge. Den Beschluss bildet eine sehr eingehende Beschreibung von Rowlands Gitterteilmaschine.

Die Darstellung wendet sich an den Chemiker mit mässiger mathematischphysikalischer Vorbildung, ist aber weit genug geführt, um ihn für wissenschaftliche Arbeit im ganzen Gebiete zu befähigen. Das Werk ist durchaus empfehlenswert. *W. O.*

Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch. XXVIII + 656 S. Zehnte vermehrte Auflage des Leitfadens der praktischen Physik. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1905. Preis geb. M. 9.—.

Die vorliegende zehnte Auflage des weltbekannten Buches stellt sich stillschweigend als eine Art Jubiläumsauflage dar, denn vor dem Text blickt uns das ausgezeichnet ähnlich getroffene Bildnis des Verfassers an, dessen sorgsame Hand nun bereits einige Generationen von Physikern zur Exaktheit und stetigen Selbstkritik angeleitet hat. Da ausserdem nicht unerheblich neues Material in das Werk hineingearbeitet worden ist, wird sich auch der Besitzer der neunten Auflage leicht entschliessen, sich die neuere anzuschaffen. *W. O.*

V. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Zehnte Auflage. Zweiter Band. Carbocyklische und heterocyklische Verbindungen von R. Anschütz und G. Schröter. XXI + 894 S. Bonn, F. Cohen 1905. Preis M. 16.50.

Die bekannte Übersichtlichkeit und verhältnismässig sehr grosse Vollständigkeit des vielbenutzten Werkes sind auch in der neuen Auflage als Grundlagen der Neubearbeitung in Geltung geblieben. Einer Empfehlung bedarf das Werk nicht mehr. *W. O.*

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik von J. M. Eder. Sechste Auflage. 192 S. Halle a./S., W. Knapp 1905. Preis M. 2.50.

Dieses überaus nützliche Werkchen ist zu wohlbekannt, als dass es weiterer Beschreibung bedürfte. Die vorliegende Auflage ist vielfach neu bearbeitet worden, so dass auch der fortgeschrittene Wissenschaftler wie Techniker kaum irgend etwas für ihn Wichtiges vermissen wird. *W. O.*

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen und mit Unterstützung der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von R. Börnstein und W. Meyerhoffer. XVI + 861 S. Berlin, J. Springer 1905. Preis M. 30.—.

Jeder Arbeiter in unserer Wissenschaft wird mit lebhaftestem Danke den schweren, aber solid gebundenen Band in die Hand nehmen, aus dessen grauer Hülle er sich seit nunmehr zwei Jahrzehnten Auskunft zu holen gewohnt ist, wenn es sich um irgend eine genaue Zahlenangabe handelt. Allerdings ist es nun nicht mehr möglich gewesen, dass das gesamte Material durch die zwei Paar Hände ging, die es früher besorgt hatten, aber die gewissenhafte Bearbeitung, durch welche die Begründer des Werkes uns ein Muster derartiger Unternehmungen geboten hatten, ist auch der neuen Auflage erhalten geblieben. Es sei noch besonders in unser aller Interesse darauf hingewiesen, dass jeder, dem es glücken sollte, einen Fehler oder eine Missverständlichkeit in dem Buche zu entdecken, diesen seinen Fund nicht für sich behalten, sondern alsbald an die Verlagsbuchhandlung (Berlin N, Monbijouplatz 3) weiter geben soll. *W. O.*

Grundriss der Elektrochemie von H. Jahn. Zweite, umgearbeitete Auflage. XII + 549 S. Wien, A. Hölder 1905. Preis M. 17.20.

Vor etwa einem Jahrzehnt ist die erste Auflage dieses Werkes (17, 565) angezeigt worden. Inzwischen hat das Gebiet eine so mächtige Entwicklung in die Tiefe und Breite gewonnen, dass man es dem Verfasser gern glaubt, wenn er in der Vorrede bemerkt, dass er sein Buch nicht bloss bearbeitet, sondern fast gänzlich umgeschrieben hat. Hierdurch ist es wohl auch gekommen, dass die Bezeichnung „Grundriss" nicht mehr recht zu dem ziemlich schweren Band in Grossoktav passen will.

Der schwierigste Teil jedes Lehrbuchs ist der Anfang. Bei der fast ein Jahrhundert lang geübten Vernachlässigung erkenntnistheoretischer Bildung ist das Gefühl für eine sachgemässe und rationelle Grundlegung des wissenschaftlichen Lehrgebäudes durch Nichtgebrauch fast vollständig degeneriert, und so ist die wohlbekannte Tatsache zu erklären, dass es so viele ausgezeichnet tüchtige Lehrbücher gibt, die diese Eigenschaft in der Mitte aufweisen, während die ersten Seiten oder Bogen dem Verfasser wie dem Leser nur die Schweisstropfen des Missbehagens auspressen, das mit mangelnder Folgerichtigkeit verbunden zu sein pflegt. Auch bei dem vorliegenden Werke wird man etwas derartiges bemerken. Die Einleitung über das elektrostatische Potential ist ein Missgriff, wie sich aus dem Umstande ergibt, dass es in dem weitern Verlaufe der Darstellung keine Rolle mehr spielt. Das Potential wäre einfach als der Ausdruck dafür einzuführen, ob in einem gegebenen Gebilde die elektrische Energie in Ruhe ist oder nicht, denn auch das elektrostatische Potential hat keine andere Bedeutung. Dann wird es auch nicht nötig sein, die sehr bedenklichen Potentialunterschiede zwischen Metallen und Säuren oder in Gasketten von unbekannter Sauerstoffpolarisation (Seite 6 und 9) den Betrachtungen zugrunde zu legen. Was soll der arme Schüler denken, wenn er später sachgemäss erfährt, dass die erstern Potentiale erst definiert sind, wenn die Konzentration des betreffenden Metallions in der Säure bekannt ist, und dass man in der Kette Pt_H / H_2SO_4aq jeden beliebigen Wert innerhalb gewisser Grenzen erhalten kann, je nach der Sauerstoffmenge, die man beim zweiten Platin lässt? Dass in solchen Ketten mit einer einzigen Flüssigkeit das Spannungsgesetz gilt, ist eine notwendige Folge des ersten, bzw. zweiten Hauptsatzes.

Ist man über die Klippen der Einleitung, an denen der Verfasser auch diesmal aufgesessen ist (vgl. das Ref. über die erste Auflage), hinweggekommen und in das glatte Fahrwasser der einzelnen experimentellen Arbeiten gelangt, kann man sich dem Verfasser ruhig anvertrauen, denn er führt seinen Leser wirklich sehr sachgemäss durch die Masse der Beobachtungen, indem er auf die theoretischen Entwicklungen und die Angabe erläuternden Versuchsmaterials das Hauptgewicht legt. Die Technik der experimentellen Arbeit kommt dagegen ein wenig zu kurz; sind doch ganze fünf Abbildungen genügend gefunden worden, um dem Leser alle erforderliche Veranschaulichung zu geben. Dies veranschaulicht die vorwiegend analytisch-rechnerische Darstellungsweise des Werkes; vielleicht dürfte für eine spätere Auflage eine reichlichere Benutzung von graphischen Darstellungen zur Erläuterung zahlenmässiger Beziehungen empfohlen werden.

Trotz dieser einzelnen Anstände hat man es mit einem wertvollen Werk zu tun, dem der Reiz der persönlichen Darstellungsweise nicht abzusprechen ist.

W. O.

Spektroskopische Studie an Lösungen von Kupfer und Kobalt.

Von

B. E. Moore[1]).

(Mit 8 Figuren im Text.)

1. Einleitung. Ziel der Versuche.

Die Farbe der Stoffe in festem Zustande sowohl wie in Lösung hat bereits das Ziel vieler Untersuchungen gebildet, und die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr ausgedehnt. Viele wichtige Beobachtungen liessen sich bereits mit unbewaffnetem Auge machen. So z. B. das Auftreten von Komplementärfarben bei Reflexion und Durchgang, oder die Absorptionsveränderung beim Variieren der Dicke. Auch die Anzahl der zum Studium der Farben verwandten Instrumente ist bereits sehr gross. Wir haben die kolorimetrische, die photographische und die spektrophotometrische Methode, die auch untereinander kombiniert zur Anwendung gelangen. Alle diese Methoden haben Eigenschaften, die sie besonders empfehlenswert machen. Den ersten Fortschritt nach dem Gebrauche des unbewaffneten Auges stellt die Verwendung von Auge und Spektroskop zur Bestimmung des Absorptionsgebietes dar. Bunsen[2]) und andere haben sie bereits frühzeitig verwendet. Mittels quergespannter Drähte wurden die Grenzen zwischen hell und dunkel festgelegt. Dieselbe Methodik wurde ausgiebig von Ostwald[3]) und Hartley[4]) verwandt, die dabei zueinander völlig widersprechenden Schlüssen über den Zustand der Stoffe in Lösung gelangten. Beide verbinden die Methodik mit dem photographischen Prozess, durch den man ein bleibendes Bild von dem Charakter der Absorption erhält. Hartley modifiziert seine Beobachtungen dadurch,

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Pogg. Ann. **128**, 100 (1866).

[3]) Diese Zeitchr. **9**, 579 (1892).

[4]) Roy. Dubl. Soc. (2) **7**, 253 (1900) und Journ. Chem. Soc. **83**, 401 (1903).

dass er auf die gewöhnliche Methode zurückgreift, die absorbierende Lösung in ein keilförmig gestaltetes Gefäss zu bringen, dessen Winkel rechtwinklig zu dem brechenden Winkel des Spektroskopprismas steht. Hierdurch erzielt er ein Bild der spektralen Absorption, das oben und unten verschiedene Intensität aufweist, und eine über begrenzte Teile des Spektrums geneigte Kurve. Die Steilheit dieser Kurve zeigt die Stärke der Absorption an. Diese Methode ist vorzüglich geeignet, einen umfassenden Überblick über die Absorption zu geben, und wurde wohl von Ostwald hierin auch anerkannt. Aber man kann ihren Wert leicht überschätzen. Hartley scheint dies zu tun. In seiner Kritik von Ostwalds Arbeit betont er die Wichtigkeit einer scharfen Festlegung der Absorptionsbanden. Nun ist es klar, dass die Absorptionsbanden gradatim von Schatten zum Licht übergehen. Die Diskontinuität erreicht durchaus nicht diejenige eines Linienspektrums; folglich vermag ein Konzentrationsunterschied dieselbe Verdunklung zu bewirken, wie es bei Hartleys Versuchen eine Temperatursteigerung tut. Hiernach ist beim Feststellen geringer Unterschiedlichkeiten grosse Vorsicht am Platze. Die wichtigste Angelegenheit bei Farbstudien jedoch ist die Bestimmung der Absorption über das ganze Spektralband hin, und besonders über den sichtbaren Teil, weil von der Intensität der Absorption sowohl, wie von ihrer Lage die Farbe abhängt. Die spektrophotometrische Methode bedeutet einen quantitativen Vergleich zweier Lichtbündel, wobei die Intensität des einen wegen seines Durchganges durch das absorbierende Medium vermindert ist. Die Instrumente zur Erreichung dieses Ziels sind wohl zahlreich. Doch sind diejenigen, die auf dem Prinzipe der Auslöschung einer Linie bei gleichen Intensitäten beruhen, denjenigen überlegen, die das Urteil des Beobachters zur Feststellung gleicher Beleuchtungsstärke heranziehen. Für das Auge sind der spektralen Beobachtung enge Grenzen gezogen, nur der mittlere Teil des Spektrums lässt sich beobachten. Die photographische Abbildung reicht viel weiter in das Gebiet der kurzen Wellen hinein. Es lässt sich aber eine Kombination der photographischen und der photometrischen Methode durchführen. Strahlen verschiedener Intensität haben verschiedene Grade der Einwirkung auf die photographische Platte, und wenn man quantitative Ergebnisse von einem hohen Genauigkeitsgrade zu haben wünscht, so muss man die Platten nachher noch auf Absorption untersuchen[1]). Das Thermopil, besser

[1]) Simon, Wied. Ann. **59**, 91 (1896). — Nutting, Phys. Review **16**, 129 (1903).

Bolometer, oder auch Radiometer liefert auch eine sehr beachtenswerte Methodik für quantitative Arbeit. Sie ist besonders brauchbar für Wellen von grösserer Länge, als das Auge sie zu messen vermag[1]). Diese Untersuchungsmethodik lässt sich zu verschiedenen Zwecken brauchen. Ein reiner Stoff kann z. B. eine bestimmte Farbe oder Absorption besitzen, während derselbe Stoff in unreinem oder minderwertigem Zustande eine ganz andere Absorption aufweist. Auch zum Studium des Absorptionsgesetzes ist diese Methode brauchbar. Beers Gesetz besagt, dass der Bruchteil des durchgelassenen Lichtes gleich:

$$J_0 e^{-kcl}$$

sei, worin:

c die Konzentration,
l die Dicke der absorbierenden Schicht und
k eine Konstante, die als Extinktionskoeffizient bezeichnet wird, und von der Wellenlänge und der Natur des absorbierenden Körpers abhängt, bedeuten.

Die Gründe für das Beersche Gesetz sind einleuchtend, und seine Bestätigung für Stoffe, wie gefärbte Gläser oder Lösungen, boten keine Schwierigkeiten, solange nur die Dicke verändert wurde; doch zeigt die frühere Literatur keine solche Übereinstimmung, sobald man anfing, die Konzentration der Lösung zu ändern. Einige bestätigten das Gesetz, die andern durchaus nicht. Es gab zwei Gründe für das schlechte Stimmen: einmal waren die Messmethoden noch nicht genügend ausgebildet; zweitens aber, was wichtiger ist, traten beim Verändern der Konzentration der Lösungen Änderungen in ihrem Charakter ein. Sobald die Theorie der Lösungen so weit entwickelt war, dass man diese Tatsache zu erkennen vermochte, da bildete das Beersche Gesetz nicht länger einen Widerspruch, sondern die Farbänderungen, und folglich die Änderungen des Koeffizienten im Beerschen Gesetz wurden zum wichtigen Zeichen für die Veränderungen in der Lösung; auf das Verhalten der Farbe gründeten sich wichtige Untersuchungsmethoden für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungen; z. B. für den Übergang vom molekularen in den Ionenzustand in verdünnten Lösungen. Ostwald[2]) umriss klar diese Erscheinung, als er das Gesetz aussprach, dass Stoffe, die ein einfaches gefärbtes Ion enthalten, in verdünnter Lösung diese voraus bestimmte Farbe besitzen.

Der Grundgedanke der vorliegenden Untersuchung war, einige

[1]) Coblentz, Phys. Review **20**, 273 und 338 (1905).
[2]) Loc. cit.

Farbänderungen mit der spektrophotometrischen Methode zu verfolgen. Diese Methodik erfordert unbedingt Beobachtungen an verschiedenen Punkten des Spektrums. Sie ist deshalb im Vergleich zu andern Spektralmethoden etwas mühsam und schwierig, selbst im Vergleich zu den verwandten Methoden zum Verfolgen des gleichen Ziels, z. B. der Gefrierpunktsbestimmung oder der Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Schwierigkeit wächst natürlich entsprechend mit der Anzahl der im Spektrum zu untersuchenden Punkte. Hierzu kommt noch, dass man zur Sicherung der Genauigkeit die Versuche wiederholen muss. Farbänderungen sind oft gut erkennbar, aber doch nur von geringer Grösse. Unter diesen Umständen ist alles, was sich aus den quantitativen Messungen entnehmen lässt, nur qualitativer Art. Durch die Spektrophotometrie gewonnene Ergebnisse sind auch im allgemeinen dieser Art gewesen, d. h. sie liessen nur die allgemeinen Vorgänge in der Lösung erkennen. Das soll sagen, es lassen sich hier nicht aus quantitativen Messungen quantitative Rechnungen ableiten, wie es bei den elektrischen Leitfähigkeitsmessungen und Gefrierpunktsbestimmungen möglich ist. Ein neuerer Versuch von Vaillant[1]), die Ergebnisse quantitativ zu machen, hatte keinen grossen Erfolg. Er gibt Fehler in den Ergebnissen von 10 % an. Dies soll nicht etwa heissen, dass Fehler von dieser Grössenordnung von den spektrophotometrischen Messungen herrührten, sondern diese Fehler stammen aus der Anwendung der Exponentialformel. Der Autor dieser Abhandlung verfolgte einst quantitativ die Hydrolyse von Ferrichlorid mit dem Spektrophotometer[2]). Auch hier brauchte man die Exponentialformel. Dies führte den Verfasser zu der Überzeugung, dass die spektrophotometrischen Beobachtungen erst ein Mehrfaches ihrer heutigen Genauigkeit erreichen müssen, bevor verbindliche quantitative Berechnungen sich anstellen lassen. Im übrigen stellt aber diese Methode gegenüber dem Entwerfen von Absorptionsfeldern einen grossen Fortschritt dar. Eine ganze Anzahl von Beobachtern hat die Vorgänge beim Verdünnen wässeriger Lösungen spektrophotometrisch verfolgt und im allgemeinen die Dissociationshypothese bestätigt. Nur Vaillant[3]) scheint aber den quantitativen Vergleich der aus elektrischen Versuchsergebnissen und Absorptionsversuchen sich berechnenden Dissociationsgrade durchgeführt zu haben. Im allgemeinen fand er einen ausgeprägten Parallelismus zwischen der

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (7) **28**, 213 (1903).
[2]) Moore, Phys. Review **12**, 151 (1901).
[3]) Loc. cit.

beobachteten und der berechneten Absorption. Dagegen fanden sich deutliche Abweichungen bei einigen konzentrierten Lösungen, was das Vorhandensein anderer Stoffe wahrscheinlich macht. Als diese nennt er Hydrate, doch gewinnt es im weitern Verlaufe seiner Arbeit den Anschein, dass es noch andere Stoffe sein können. Es soll noch der Teil von Hartleys Arbeiten über Permanganate so weit besprochen werden, als dieser Autor von den durch Ostwald über diese Lösungen gezogenen Schlüssen abweicht. Hartley beharrt auf der Anschauung von der völligen Unversehrtheit der Molekel, zu welcher Ansicht er nach seinem eigenen Bekenntnis vor Entwicklung der Theorie der Dissociation zu Ionen gekommen war; weiter besteht er darauf, dass Salze, die Kristallwasser haben, dies Wasser auch noch in Lösung als integrierenden Bestandteil der Molekel behalten. Ausserdem führt er noch die physikalische Theorie der Absorption ein[1]), d. h. die Absorption wird durch Molekeln bewirkt, die die gleichen Schwingungsperioden besitzen, wie das von ihnen absorbierte Licht; er folgert hieraus, dass Molekeln als Ganzes oder Einheit schwingen und eine von der Schwingungsperiode abhängige Absorption aufweisen. Eine Änderung des Gewichts der Molekel muss eine Änderung der Schwingungsdauer und damit eine Verschiebung der Absorptionsbanden bewirken. Bei den Permanganaten bestimmt Ostwald die Lage von vier Banden (statt einer Bande, wie

---

[1]) Kundts Gesetz (Pogg. Ann. Jub.-Bd. 1875; Wied. Ann. **4**, 34. 1878) zeigt bei wachsender Dispersion eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach dem roten Ende hin an. Eine Änderung des Gewichts würde die gleiche Änderung in den Konstanten der Gleichung bewirken, wie eine solche des periodischen Schwingens. Dieser enge Zusammenhang wurde von Ostwald (Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 471) gelegentlich einer Diskussion der Didymsalze erkannt. Er sagt daselbst: „Es scheint, dass diese Erscheinung zu derselben Gruppe gehört, wie die von Kundt untersuchte mit der Natur des Lösungsmittels sich ändernde Verschiebung der Absorptionsbande.“ — Nietzki (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses **58**, 231. 1879) scheint der erste gewesen zu sein, der eine Farbregel gegeben hat. Diese besagt, dass alle Gruppen durch ihren Eintritt die Absorption nach dem roten Ende hin verschieben, und dass die Grösse der Verschiebung von dem Molargewicht der Gruppe abhänge. Es möge hinzugefügt sein, dass die Verschiebung auch von der Stellung des eintretenden Moleküls in der Gruppe abhängig ist. Dieses Gesetz hat sich im allgemeinen bestätigt. Wasserstoff verschiebt gewöhnlich nach dem violetten Ende hin. Es gibt aber einige Fälle, wo das Absorptionsband nur verbreitert wird. Krüss und Oeconomides (B. d. d. chem. Ges. **16**, 2051. 1883) haben diesen Gegenstand näher untersucht. — G. Krüss, B. d. d. chem. Ges. **18**, 1426 (1885); Diese Zeitschr. **2**, 312 (1888). — H. W. Vogel, Berichte der Berliner Akad. 1887, 715. — E. Koch, Wied. Ann. **32**, 167 (1887). — Stenger, Wied. Ann. **33**, 577 (1888). — M. Althausse und G. Krüss, B. d. d. chem. Ges. **22**, 2065 (1889).

Hartley berichtet), und alle diese behalten praktisch die gleiche Lage für alle Salze in verdünnten Lösungen bei. Hartley verlangt grössere Dispersion, wenn es sich um Salze der elektropositiven Reihe mit so geringen Gewichtsunterschieden handelt, wie bei diesen Permanganaten.

Pflüger[1]), Vaillant[2]) und der Verfasser dieser Abhandlung[3]) untersuchten diese Salze auf spektrophotometrischem Wege. Pflügers Arbeit betraf elf Salze, die bei grosser Verdünnung an einem Punkte des Spektrums untersucht wurden (nämlich 576 $\mu\mu$); ferner untersuchte er noch für denselben Punkt des Spektrums Lösungen von Natrium-, Kalium- und Baryumpermanganat, deren Konzentration das Tausendfache der verdünnten Lösungen betrug. Unter Berücksichtigung des Dissociationsgrades zeigten die drei letztern die gleichen Absorptionskoeffizienten. Vaillant untersuchte Kalium-, Baryum- und Zinkpermanganat an vier verschiedenen Punkten starker Absorption. Sie wurden bei verschiedenen Konzentrationen, besonders aber in grosser Verdünnung untersucht. Aus ihren elektrischen Leitfähigkeiten, sowie der Absorption eines der Salze lässt sich die Absorption der andern Lösungen berechnen. Die so berechnete Absorption stimmt gut mit den beobachteten Werten überein, woraus folgt, dass die Absorption von der Ionisation abhängig ist. Die Zahlen für die konzentriertern Lösungen zeigen Absorptionswerte für die Molekeln, die nur wenig von denen der Ionen verschieden sind und auch wenig voneinander abweichen. Es ist möglich, dass die Molekeln alles in gleicher Weise absorbiert hatten. Vaillant sagt, dass die Abweichungen ebensogut von Änderungen des Hydratationszustandes der Moleküle, wie von der Ionisation herrühren könnten. Die durchgehende Übereinstimmung des von diesen Forschern gesammelten Beobachtungsmaterials mit der Ionentheorie beantwortet aber noch nicht den Einwurf von Hartley. Der Verfasser verfolgte die Absorption durch das ganze Spektrum hin, indem er in den Gegenden der wesentlichsten Absorption in Abständen von etwa 10 $\mu\mu$ Ablesungen machte; ebenso in dem Gebiet zwischen der hauptsächlichsten Absorption und dem relativ hellen Teile des Spektrums. Die Versuche wurden auf zwei Salze, nämlich Kalium- und Zinkpermanganat beschränkt, und zwar wurden konzentrierte und verdünnte Lösungen verwandt. Obwohl die Zahl der untersuchten Salze ja sehr klein ist, war die spektroskopische Studie doch sehr vollständig, so dass sie auf Hartleys Aufstellung antworten konnte, soweit eben diese Salze in Betracht

[1]) Drud. Ann. **12**, 480 (1903).
[2]) Loc. cit.
[3]) Moore, Washington meeting of A. A. A. S. Dezbr. 1903

kamen. Die Versuche wiesen auf die Ostwaldsche Theorie hin, waren aber noch nicht ausschlaggebend. Die Banden waren für verdünntes, wie konzentriertes Zinkpermanganat, wie für verdünntes Kaliumpermanganat praktisch identisch. Nur konzentriertes Kaliumpermanganat zeigte Abweichungen, und selbst diese bestanden nur in geringen Intensitätsunterschieden, nicht etwa in solchen der Lage. Die konzentrierte Zink lösung hatte etwa $^1/_4$ der Konzentration der entsprechenden Lösung von Kaliumpermanganat. In dem relativ hellen Teile absorbierten die verdünnten Lösungen mehr als die konzentrierten und glichen einander mehr, als die konzentrierten, und untereinander mehr als die konzentrierten es taten. Die Identität der Lösungen über das gesamte Spektralgebiet hin schien möglich zu sein, war aber keine notwendige Schlussfolgerung. Indessen war doch schon die Identität der Lage der Absorptionsstreifen nachgewiesen, die Hartley bestreitet[1]).

Das Massenwirkungsgesetz fordert, dass die Einführung eines Ions in eine Lösung, die bereits dasselbe Ion enthält, dieses in höherm oder geringerm Grade in den molekularen Zustand zurückgehen lässt. Wenn ein solches Ion nun gefärbt ist, so muss sich dieser Vorgang spektrophotometrisch verfolgen lassen. Es gelang dem Verfasser, auf diese Weise Stoffe, in verdünnter Lösung zur Rückkehr in ihren Ausgangszustand und somit zur Absorption nach Art der konzentrierten Lösungen zu bewegen. Auf Grund dieser Hypothese entwarf der Autor den Plan einer Studie über Kobalt-, Kupfer- und Nickelsalze. Wie damals beabsichtigt, sollten diese Salze in konzentrierten und verdünnten wässerigen Lösungen unter Zusatz von Säuren untersucht werden, die das negative Ion mit diesen Salzen gemein hatten. Diese Versuche an Kupfer- und Kobaltsalzen wurden dem St. Louis Meeting der Physikal Society im September 1904 berichtet. Es wurde damals die Vermutung ausgesprochen, dass gewisse Unregelmässigkeiten sich durch Veränderung der Säurekonzentration und das Vorhandensein von Hydraten in Lösungen erklären liessen, wie dies von Jones[2]) und seinen Mitarbeitern bereits umrissen worden ist. Aus diesem Grunde wurde der Gesichtskreis der Arbeit auf die Untersuchung verdünnter Lösungen in Säuren verschiedener Konzentrationen und in Salzen, die das gleiche negative Ion besassen, wie die verdünnten Lösungen, erweitert.

Das Drängen anderer Arbeit liess im letzten Jahr nur die Ausführung dieser Vorsätze am Kobaltsulfat und am Kobaltchlorid zu. Die

[1]) Loc. cit.

[2]) Jones, Amer. Chem. Journ. **23**, (1900) und die folgenden Bände; Diese Zeitschr. **48**, **244** (1904); **49**, 385 (1904); **52**, 231 (1905).

andern Ergebnisse sind die gleichen, die schon in St. Louis vorgetragen wurden, nur dass die Versuche alle wiederholt wurden. Die bereits gewonnenen Ergebnisse zeigen es, wie wünschenswert die Anwendung der Methodik auf die ursprünglich genannten Stoffe wäre, doch machen unvorhergesehene Ereignisse im Department of Physics es mir unmöglich, die Arbeit vor mindestens einem Jahre wieder aufzunehmen. Aus diesen Gründen wurde diese Arbeit, ohne auf die Vervollständigung zu warten, zum Druck gegeben. Wenn die bereits vorliegenden Ergebnisse Möglichkeiten weisen oder zu neuer Forschung anregen, so wird die Arbeit ja immerhin einigen Wert besitzen.

Der Plan der Gemische und der Änderung des Lösungsmittels wurde bereits von Vaillant[1]) in einer sehr übersichtlichen spektrophotometrischen Abhandlung verfolgt. Viele der in der vorliegenden Abhandlung untersuchten Stoffe und Gemische wurden bereits von Vaillant untersucht. Er untersuchte vorzüglich Lösungen und berechnete dann die Absorptionskoeffizienten aus dem Vergleich mit den elektrischen Zahlen. Seine Beobachtungen beschränkten sich auf einige wenige Punkte des Spektrums — gewöhnlich drei innerhalb der Bande nahe beieinander liegende — manchmal aber auch bis zu sechs Punkten. Der Autor dieser Arbeit hat viel weniger Lösungen untersucht, aber dafür diese über das gesamte Spektrum hin beobachtet, um die spektrophotometrischen Beobachtungen vollständig zu machen. So wurde das, was der eine Beobachter getan, von andern unterlassen. Die Lösungen sind in allen Beziehungen, die Namen ausgenommen, verschieden gewesen. Die Ausführung der Versuche ist im allgemeinen verschieden. Die Diskussion ist völlig unterschiedlich. Der Autor hatte während des Fortschritts der Versuche einige Untersuchungen aus der Zeit vor Vaillants Veröffentlichung und danach im Sinne.

2. Versuchsmethodik.

Für sämtliche Versuche wurde ein Spektrophotometer nach Brace[2]) verwendet. Da die Methodik der Anwendung und des Justierens dieses Apparats die übliche war, mag die folgende kurze Beschreibung genügen. Fig. 1 zeigt, wie von einer kleinen isolierten Stelle einer flachen Acetylenflamme das Licht auf beiden Seiten verwendet wird. Auf der linken Seite geht es durch ein Rohr T_1, die Linse L_1 wird reflektiert durch den Spiegel M_1, abgeblendet durch den Spalt S_1, geht weiter

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Phil. Mag. (5) **48**, 429 (1899).; Astrophys. Journ. **11**, 1 (1900).

durch den Kollimator zu dem Prisma P und schliesslich zu dem beobachtenden Auge am Fernrohr O. Das Licht auf der rechten Seite nimmt einen ähnlichen Weg, es wird aber im Prisma durch einen Silberstreifen reflektiert und geht dann durch das Fernrohr O. Die zwei Felder stossen also aneinander. Die Trennungslinie verschwindet, wenn beide Felder die gleiche Intensität aufweisen. Der Spalt S_2 war auf eine Breite von etwa 0·8 mm fest eingestellt. Der Spalt S_1 besass veränderliche Breite, die mit dem Fernrohr O abzulesen war. Im allgemeinen wurde das absorbierende Medium an die Stelle T_2 gebracht, und auf die Stelle T_1 kein Rohr gebracht. T_1 wurde meist mit dem gleichen Material wie T_2 gefüllt, nur dass der färbende Bestandteil weggelassen wurde. Dieses Rohr wurde dann an die Stelle T_2 gebracht und der Spalt S_1 für den gewünschten Punkt im Spektrum auf gleiche Helligkeit der beiden Felder eingestellt. Sodann wird Rohr T_1 mit Rohr T_2 vertauscht und die Einstellung des Spaltes erneuert.

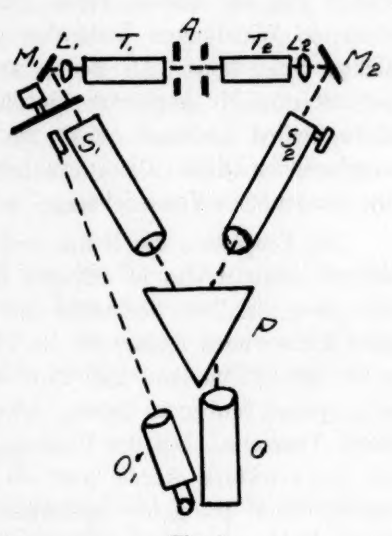


Fig. 1.

Um grosse Veränderungen der Spaltbreite von S_1 zu vermeiden und so das Kalibrieren des Spaltes unnötig zu machen, wurde in Verbindung mit dem Spalte ein rotierender Sektor benutzt. Dieser wurde immer so gut eingestellt, dass der Spalt S_1 nur um ein Geringes verengert zu werden brauchte. Auf diese Weise wird das Intensitätsverhältnis der durch die Rohre T_2 und T_1 gehenden Lichtbündel bestimmt. Wie leicht einzusehen ist, ist dies zugleich der von dem farbigen Bestandteile durchgelassene Prozentsatz des Lichtes, allerdings ohne jegliche Korrektionen. Bei sehr hellen Stellen des Spektrums wurde die erste Einstellung des Spaltes S_1 mit Rohr T_2 in Stellung T_1 und Rohr T_1 in Stellung T_2 gemacht, wobei ein geringes absorbierendes Medium vor S_2 eingeschaltet wurde, um ein Öffnen von S_1 über seine normale Spaltbreite zu vermeiden. Dann wurden die Rohre miteinander vertauscht und eine weitere Ablesung gemacht. Diese Rohre wurden paarweise hergestellt. Beim kürzesten Paar betrug die Länge des Einzelrohres 10 mm, beim längsten 300 mm.

Durch Umlegen waren Längen bis zu 600 mm zu erzielen. Konzentrierte Lösungen wurden für das Gebiet der starken Absorption in keilförmigen Gefässen untersucht. Diese besassen meist am einen Ende eine lichte Weite von 0·1 mm (Platin) und etwa 0·85 mm (verzinnte Nadel) auf der andern Seite. Die zum Durchlassen des Lichtes bestimmten Wandungen bestanden aus durchaus klarem, etwa 10 mm dickem Spiegelglas. Als Boden wurde von aussen eine Glasplatte mit Laboratoriumskitt angesetzt. Durch Beobachten durch zwei verschieden dicke Stellen hindurch erhält man den Zuwachs der Absorption bei zunehmender Dicke. Die Dicke bestimmt sich aus dem Keilwinkel und der horizontalen Verschiebung.

Die Endplatten der Rohre wurden von aussen mit Paraffin an den Rohren befestigt, das in warmem Zustande durch Kapillarität zwischen das plangeschliffene Rohrende und die Schlussplatte gesogen wird. Sodann hielten noch Klammern die Platten fest. Diese Endplatten wurden unter Rücksichtnahme auf ihre optische Gleichheit ausgesucht. Sie aber optisch sauber zu halten, erwies sich bald als der mühsamste Teil dieser Versuche. Bei der Untersuchung von Kobaltsulfat in Mischung mit Schwefeläure wurde nur ein Rohr verwendet. Die Ablesungen wurden über das ganze Spektrum hin erst mit Säure und dann im selben Rohr mit dem Kobaltsulfat-Säuregemisch gemacht. So brauchte man weniger Sorgfalt aufzuwenden, auch beschleunigte es den Fortschritt der Arbeit, doch war dafür eine minder grosse Genauigkeit in Kauf zu nehmen.

Durchschnittlich wurden bei der ersten Spalteinstellung fünf Ablesungen vorgenommen, dann zehn bei der zweiten Spaltbreite, hierauf wieder fünf bei der ersten.

Die Farbbestimmungen wurden bei Zimmertemperatur angestellt. Diese schwankte von 20 bis 25°, blieb aber meistens zwischen 23 und 25°. Diese Temperaturschwankungen konnten ausser beim Kobaltchlorid nicht von Wichtigkeit werden. Die sauren Lösungen dieses Salzes wurden bei sehr warmem Wetter untersucht, wo die Temperatur zwischen 25 und 27° schwankte.

Alle bei diesen Versuchen benötigten Chemikalien wurden unter der Bezeichnung „chemisch rein“ von den Mallinckrodt Chemical Works in St. Louis bezogen. Die Kristalle der Kupfersalze wurden gewaschen und dann in warmem, zweifach destilliertem Wasser aufgelöst, aus welchem sie durch Abkühlen wieder abgeschieden wurden. Aus den so gewonnenen Kristallen wurden die Lösungen hergestellt. Nach längerm

Stehen wurden die Vorratslösungen durch neue ersetzt. Die Kobaltlösungen wurden direkt aus den bezogenen Präparaten bereitet.

Für die Dichtebestimmung wurde eine kalibrierte Wage nach Mohr für genügend genau erachtet.

Das für alle diese Versuche benötigte Wasser war zweifach destilliert. Der Prozentgehalt der Lösungen wurde, soweit möglich, nach Landolt-Börnsteins Tabellen bestimmt. In andern Fällen war die quantitative chemische Analyse der Lösung erforderlich. Aus den Werten für den Prozentgehalt der Lösung, die Dichte und das Molargewicht ($O = 16$) wurde die äquivalente Konzentration berechnet. Verdünnt wurden die Lösungen mittels einer genau geeichten 5 ccm-Pipette und enghalsigen Flaschen.

Beers Gesetz wird verwendet, um die Beobachtungen bei verschiedenen Längen und verschiedenen Konzentrationen auf eine einheitliche Basis zu bringen. Wenn wir A als den reziproken Wert des Koeffizienten K im Beerschen Gesetze einführen, so haben wir:

$$A = \frac{c\,l}{\log \frac{i_0}{i}},$$

worin i das durchgehende, i_0 das einfallende Licht ist, c die äquivalente Konzentration und l die Länge in Millimetern bedeuten. A ist die in Millimetern ausgedrückte Dicke einer $^1/_1$-norm. Lösung, die 10% des einfallenden Lichtes durchgehen lässt. Wir wollen A als den äquivalenten Transmissionskoeffizienten bezeichnen. Ich habe meistens diesen Ausdruck an Stelle seines reziproken Wertes K eingeführt, der als äquivalenter Extinktionskoeffizient bezeichnet wird. Obwohl viele Versuchsergebnisse in Ausdrücken von K veröffentlicht sind, habe ich doch diese Änderung durchgeführt, weil der Ausdruck Extinktionskoeffizient in der Optik häufig mit anderer Bedeutung benutzt wird. Im übrigen ist wohl die Dicke, die einen bestimmten Bruchteil des Lichtes abzuschneiden vermag, ebenso anschaulich, wenn nicht noch mehr.

In den Tabellen steht in der ersten Zeile die Konzentration des untersuchten Salzes; in der zweiten findet sich die Konzentration der Säure oder des benutzten farblosen Salzes. o Säure bedeutet wässerige Lösung. Die Wellenlängen in $\mu\mu$ sind in der ersten Spalte aufgeführt, die Werte für A in den andern. Diese letztern entsprechen den Konzentrationen, unter denen sie stehen.

Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung der Sachlage bei den Kupferlösungen. Die stetigen Linien beziehen sich auf die Kupferchloridlösungen, die gestrichelten auf diejenigen von Kupfernitrat. Die kleinen

Kreuzchen (×), bzw. Ringelchen (o) bezeichnen die Ablesungen bei konzentrierten, bzw. verdünnten Lösungen. Wegen der grossen Verän-

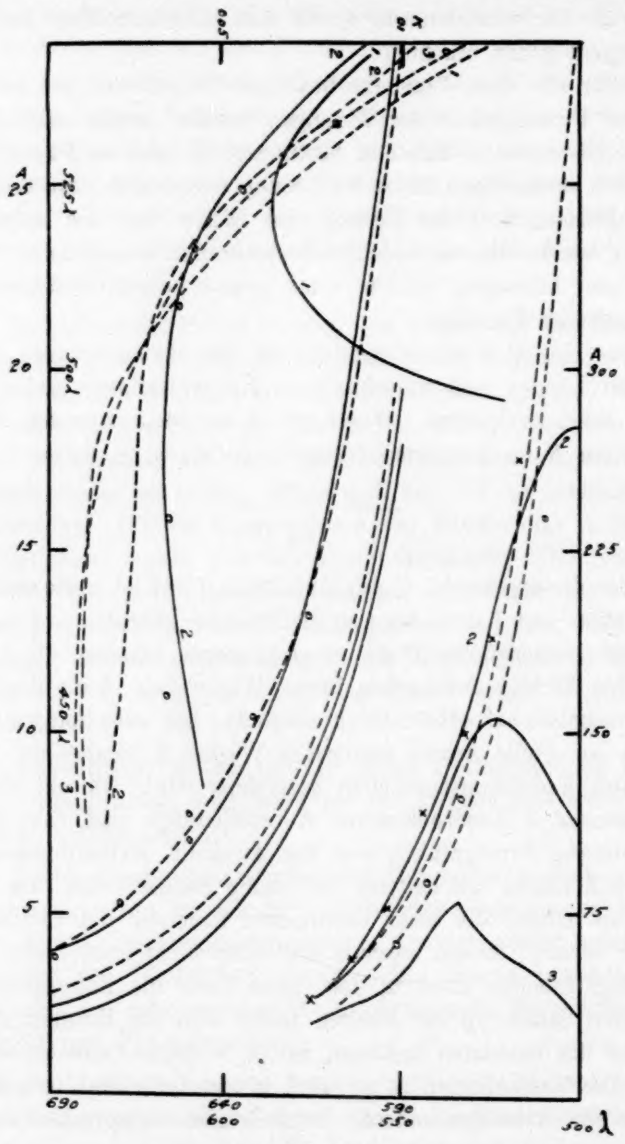


Fig. 2.

derungen sind diese Stoffe in drei verschiedenen Massstäben aufgezeichnet worden. Im Blau ist der reziproke Wert von A, d. h. der äquivalente Extinktionskoeffizient aufgetragen.

Fig. 3 zeigt das rote Ende des Spektrums für wässerige Lösungen aller Kobaltsalze. Die Zahlen haben die folgenden Bedeutungen:

1.	$^1/_2\, Co(NO_3)_2$	= 5·45
2.	$^1/_2\, Co(NO_3)_2$	= 0·054 5
3.	$^1/_2\, Co(NO_3)_2$	= 0·05 54 + Säure
4.	$^1/_2\, CoCl_2$	= 6·8
5.	$^1/_2\, CoCl_2$	= 0·034
6.	$^1/_2\, CoSO_4$	= 4·85
7.	$^1/_2\, CoSO_4$	= 0·048 5

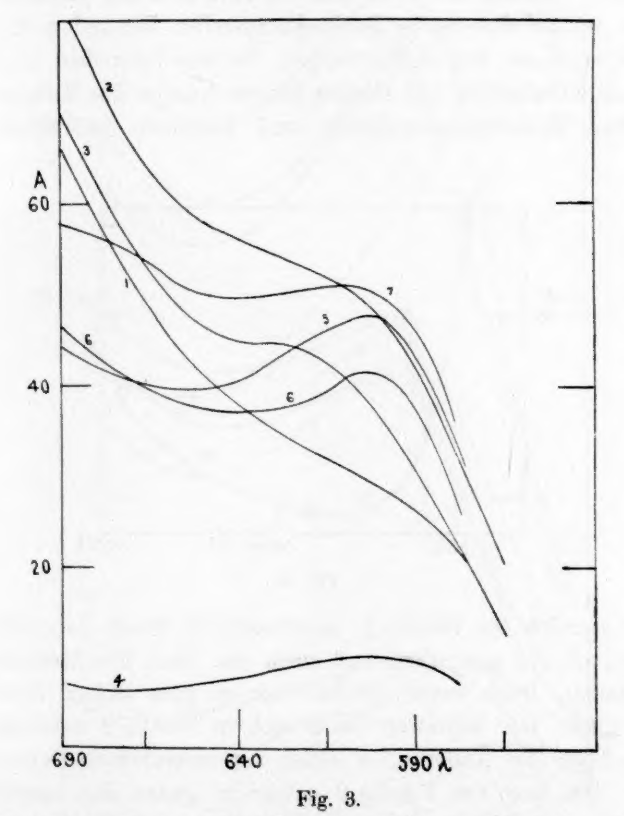


Fig. 3.

Fig. 4 bezieht sich auf das blaue Ende des Spektrums verdünnter wässeriger Kobaltlösungen. Die Kurve zeigt das Kobaltnitrat. Die Kreuzchen (×) und die Ringelchen (o) bedeuten Kobaltsulfat, bzw. Kobaltchlorid.

Die Abbildungen 5 und 6 geben das rote, bzw. blaue Spektralgebiet der Kobaltchloridlösungen. Die Abbildungen 7 und 8 die roten und blauen Gebiete für Kobaltsulfat.

Die Zahlen an den Kurven nehmen immer Bezug auf die Spalten der entsprechenden Tabellen.

Wenn wir z. B. auf den Abbildungen 7 und 8 die Zahl 8 ablesen, so handelt es sich um die Kurve, welche zu der Zahlenreihe unter dem achten A der Tabelle 8 über Kobaltsulfat sich befindet, wobei die Konzentration:

$$^1/_2\,CoSO_4 = 0{\cdot}024\,3$$

und

$$^1/_2\,H_2SO_4 = 21{\cdot}3 \text{ beträgt.}$$

In allen Tabellen beziehen sich die in Klammern gesetzten Beobachtungen nur auf eine einzige Beobachtungsreihe. Die andern Ergebnisse sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen. Bei den Versuchen von Kobaltchlorid und Kobaltsulfat mit starken Säuren wurden die Mittelwerte für verschiedene Kobaltkonzentrationen und konstante Säurestärken genommen.

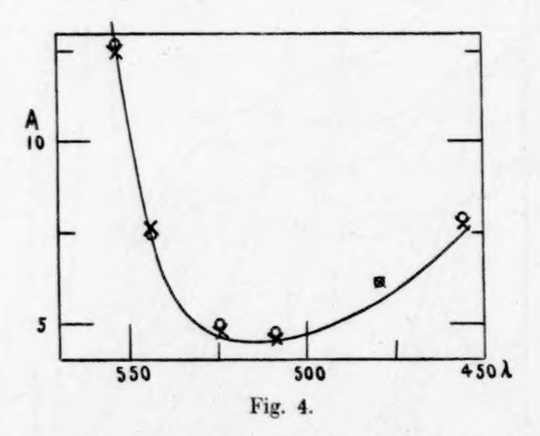


Fig. 4.

Die Lösungen für Tabelle 1 waren sämtlich frisch dargestellt, d. h. nicht älter, als ein paar Tage und nach den oben beschriebenen Methoden bereitet. Doch waren gleiche auch zu ganz andern Zeiten dargestellt worden. Der Mittelwert findet sich in Tabelle 2 unter der Konzentration 2·63. Ihre Änderungen stellen den erreichbaren Genauigkeitsgrad dar. Der Rest von Tabelle 2 entspricht genau den angegebenen Konzentrationen. Die Resultate sind Mittelwerte dreier verschiedener Beobachtungsreihen. Es wurde nötig, in den verschiedenen Spektralgebieten Flüssigkeitssäulen von drei verschiedenen Längen zu benutzen. Folglich konnte das Spektrum nicht in einer Beobachtungsperiode vollständig aufgezeichnet werden. Wenn die verdünnten Lösungen einen oder mehrere Tage lang stehen blieben, so schienen in ihnen Änderungen stattzuhaben, doch verhielten sie sich nicht gleich. Manchmal

schienen die Lösungen durchsichtiger, andere Male dunkler zu werden. Besonders gut zu bemerken war dies beim Kupfernitrat. Aus diesen Gründen entschied sich der Verfasser dafür, den alten Lösungen kein Vertrauen zu schenken, sondern die zur Ergänzung unvollständiger Beobachtungsreihen benötigten verdünnten Lösungen stets frisch zu bereiten. So wurden für die letzten zwei Spalten der Tabelle 2 allein zwölf solche Lösungen dargestellt.

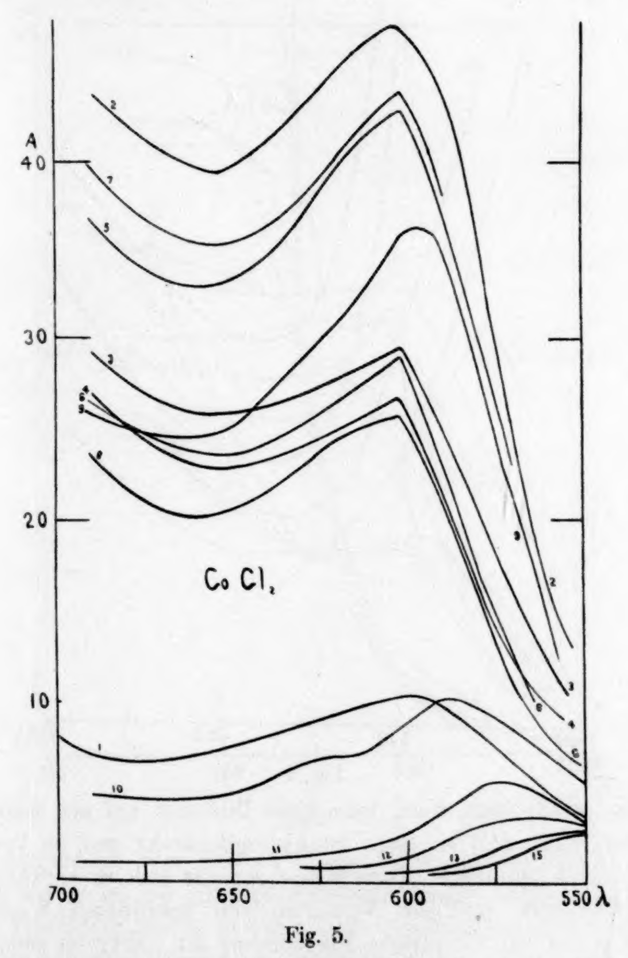


Fig. 5.

Grünbaum[1]) behauptet die Notwendigkeit häufigen Filtrierens zur Entfernung des Staubes aus den Lösungen. Der Verfasser hat aber

[1]) Drud. Ann. **12**, **123**. **1004** (**1903**).

noch nie etwas von einem Filtrationsverfahren gehört, noch gelesen, durch das man Lösungen optisch klar machen könnte. Spring behauptet, dass kolloidale Hydrate diese Eigenschaft besässen. Doch zeigt eine dem meist einen Tag lang abgestandenen Vorrat entnommene Probe von Kupfersulfat im allgemeinen weniger Diffusion, als eine wiederholt filtrierte. Auch destilliertes Wasser zeigt Diffusion. Zufriedenstellende

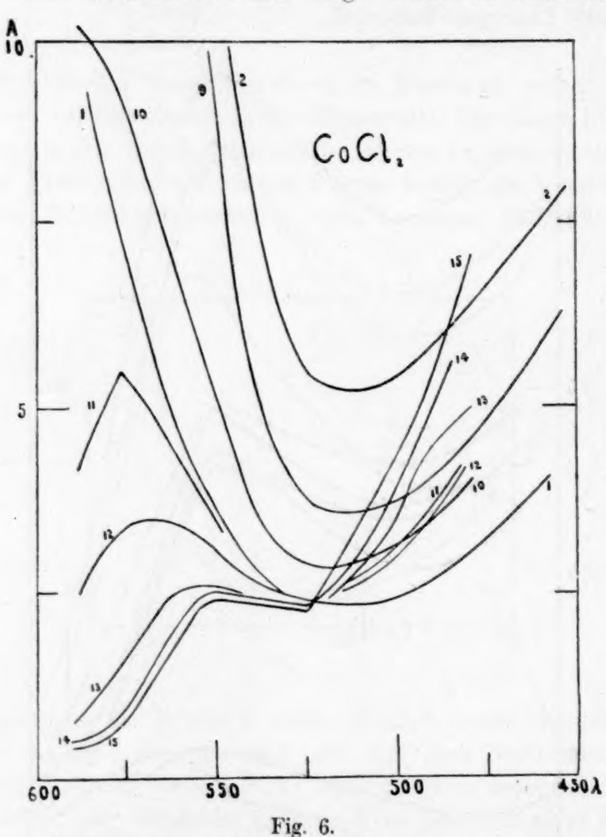


Fig. 6.

Ergebnisse erhält man, wenn man diese Diffusion auf ein Minimum zu vermindern sucht und sie dann im Absorptionsrohr und im Vergleichsrohr als gleich annimmt. Kupfernitrat zersetzt sich in verdünnten Lösungen bestimmt, und das Verhalten von verdünnten Kupfersulfatlösungen deutet auf die gleiche Erscheinung hin. Hiervon stammt auch das Misstrauen des Verfassers den alten Lösungen gegenüber. Manchmal konnte man in den hellen Teilen leicht schwankende Ablesungen mit frisch bereiteten Lösungen erhalten, wenn sie gerade erst in die Absorptionsrohre eingefüllt waren. Doch wurden nach einstündigem

stehen die Ablesungen konstant. Vor Verlauf einer Stunde wurden selten Ablesungen gemacht, und die Lösungen hatten immer die doppelte Zeit zu stehen, bis eine Reihe Ablesungen erledigt werden konnte.

In Tabelle 2, in der letzten Spalte, sind aus der zu Grünbaums Zahlen sich ergebenden Kurve interpolierte Zahlen unter Reduktion auf die Basis der Angaben des Verfassers gegeben. Grünbaums Ablesungen

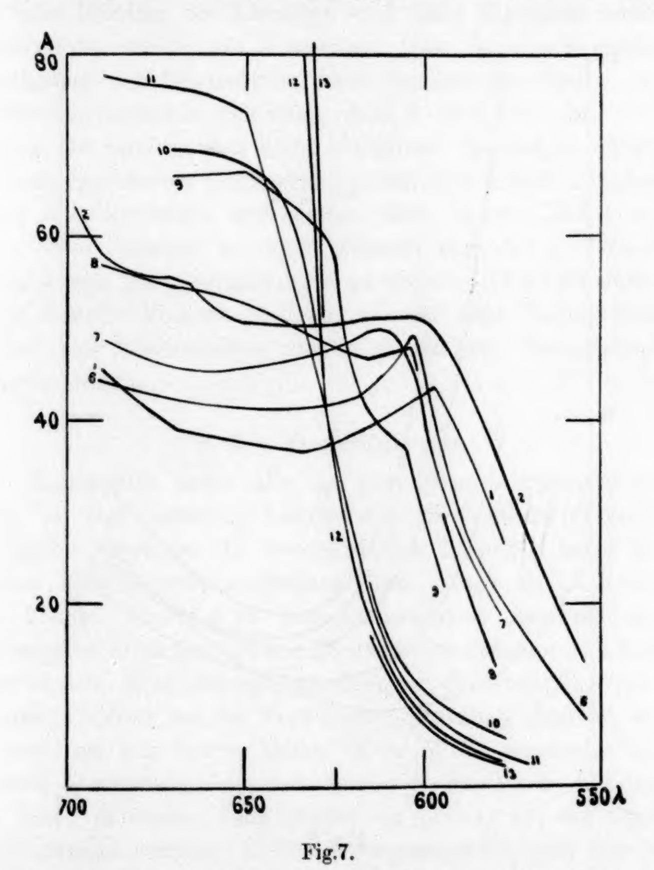


Fig. 7.

wurden denjenigen von Müller[1]) oder Ewan[2]) vorgezogen, weil sie sich viel weiter in die Absorptionsbanden hinein erstrecken. Kupfersulfat im besondern wurde gewählt, weil hier Konzentrationsänderungen keinen wesentlichen Unterschied ausmachen. Die Ablesungen stimmen in den Gebieten grosser Absorption gut überein, gehen aber in den

[1]) Phil. Mag. **5**, 33. 317 (1892); Proc. Roy. Soc. **66**, 286.

[2]) Drud. Ann. **12**, 767 (1903).

Gegenden grosser Helligkeit enorm auseinander. **Grünbaums** obenerwähnte Hypothese von dem suspendierten Staube lässt sich nicht halten, da bei wachsender Verdünnung die Abweichung grösser wird.

Müllers Daten von allerdings nur beschränktem Umfang stimmen gut mit denjenigen von **Grünbaum** überein, doch weichen sie beide von **Ewans** Ergebnissen in diesem Gebiet um 40 % ab. Der Verfasser

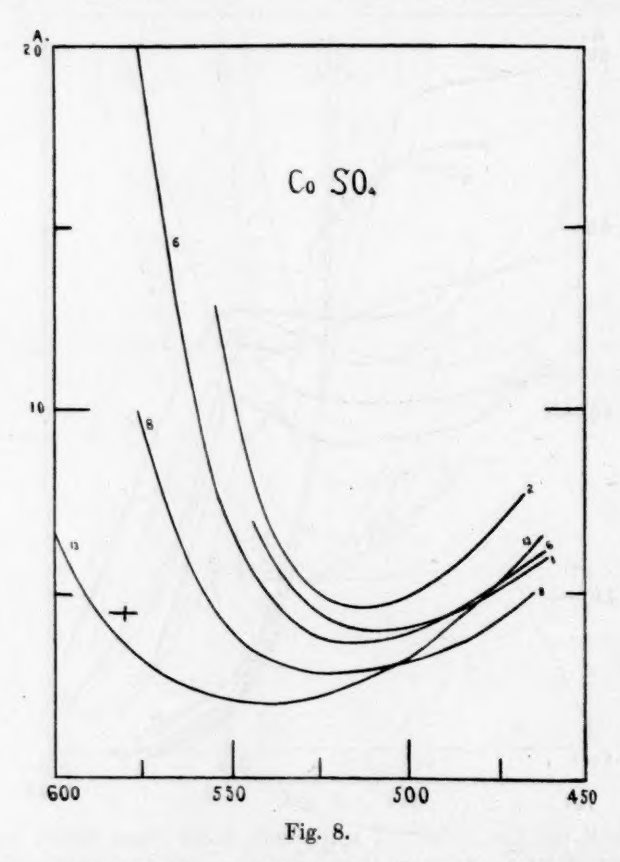


Fig. 8.

kann diese beträchtlichen Abweichungen nicht den Unterschieden zwischen alten und neuen verdünnten Lösungen zuschreiben, da er nicht weiss, inwieweit die Herren **Ewan**, **Grünbaum** und **Müller** mit diesen Erscheinungen vertraut waren. Weiter unternahm aus einleuchtenden Gründen nicht einmal er selber das Studium alter Lösungen. Und selbst wenn er die Möglichkeit eines Fehlers seiner absoluten Werte nicht bestreiten will, so muss dieser ebensowohl das Kupfersulfat, wie das Kupferchlorid und das Nitrat in ganz gleicher Weise

beeinflusst haben, so dass er unmöglich auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse und so gezogene Schlüsse Einfluss haben könnte.

Bei den konzentrierten schwefelsauren Lösungen und in geringem Masse auch bei der salpetersauren Lösung ergaben sich Schwierigkeiten, die von kleinen in der Flüssigkeit schwebenden Luftbläschen herrührten, die eine Dispersion des durchgehenden Lichtes veranlassten. Diese gelangen beim Mischen der Lösungen und beim Einfüllen derselben in die Absorptionsrohre in die Flüssigkeit. Das Beste war, diese Rohre vor Festlegung der Beobachtung zwei Stunden lang liegen zu lassen. Viele Bläschen sammeln sich dann oben in dem Rohr an, wo sie den Durchgang des Lichtbündels nicht behindern. In einigen Fällen waren selbst nach tagelangem Stehen noch nicht alle Bläschen aufgestiegen, doch war im allgemeinen anzunehmen, dass die zwei Rohre nach Verlauf von zwei Stunden in ihrem Zustand einander genügend gleich geworden waren, um Beobachtungen zu gestatten. Vier Stunden würden auch nur dasselbe Ergebnis zeitigen, während nach Verlauf eines Tages Trübungen oder Niederschläge, zum mindesten aber Unregelmässigkeiten zu erwarten wären.

3. Die Kupferlösungen.

Die Kupfersalze haben alle ein gemeinsames Absorptionsband im Rot (Fig. 3), was ihnen in Lösung eine dunkelblaue Farbe verleiht. Kupferchlorid absorbiert in konzentrierten Lösungen auch im Blau, was diese Lösung grün erscheinen lässt. Nach der Ostwaldschen Theorie können wir also in dem gemeinsamen Absorptionsband die Ionenabsorption erblicken. Dieses Ergebnis bewahrheitet sich ungewöhnlich gut in dem roten Absorptionsgebiet, wo die Absorption des Nitrats, Sulfats und Chlorids bei der Verdünnung praktisch identisch sowohl in bezug auf Lage wie Grösse bleibt. Aber es ist anderseits auch klar, dass dieses Absorptionsgebiet nicht nur von den Ionen in Lösung herrühren kann; in diesem Falle müsste die Lösung bei der Verdünnung ja relativ dunkler werden. Die entgegengesetzte Wirkung aber hat beim Nitrat und beim Chlorid statt. Beim Sulfat tritt gar keine Änderung ein. Dies deutet darauf hin, dass in jedem Gebiet der Ionenabsorption auch molekulare Absorption stattfindet, und es ist so deutlich, dass die molekulare Absorption beim Chlorid und Nitrat grösser ist, als die der Ionen, während beim Sulfat beide einander gleich werden. Die Kupferchlorid- und ebenso die Kupfernitratmolekel absorbieren mehr als die Kupfersulfatmolekel. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Konzentrationen ist die Dissociation noch nicht entfernt vollständig, so dass

ein Unterschied im Absorptionsgebiet selbst in verdünnter Lösung zu erwarten ist. Da bei der molekularen Absorption ein beträchtlicher Unterschied auftritt, so wäre ein noch grösserer Unterschied bei Lösungen dieser Verdünnung zu erwarten gewesen. Doch scheint dieser innerhalb der Fehlergrenzen zu liegen. Die Wirkung der Säure ist deutlich. Beim Chlorid und Nitrat hat sie sogar noch mehr getan, als die verdünnten Lösungen nur auf ihren ursprünglichen Zustand zurückgeschraubt, d. h. sie hat die Ionen in den molekularen Zustand zurückgezwungen und lässt so relativ mehr Molekeln in Lösung auftreten, als es selbst in konzentrierten Lösungen der Fall ist. Beim Kupfersulfat lässt die Säure keinen Unterschied merklich werden, wonach kein wesentlicher Unterschied zwischen Ion und Molekel dieses Salzes zu bestehen scheint.

Wenn wir in der Lage wären, die unter Säurezusatz für Nitrat und Chlorid gewonnenen Ergebnisse als unter Ausschluss von Ionen zu betrachten, und aus den elektrischen Zahlen den Dissociationsgrad der verdünnten Lösungen zu schätzen, oder auch unter Annahme des hier gefundenen Wertes für Kupfer die Ionenabsorption zu berechnen, so hätten wir ein Mittel in der Hand, die Absorption für verschiedene Konzentrationen, oder den Dissociationsgrad bei verschiedenen Konzentrationen zu berechnen. Sobald, wie schon erwähnt wurde, die nötige Genauigkeit der optischen Messungen erreichbar wird, wird diese quantitative Methode sich verwirklichen lassen. Die heute vorliegenden Zahlen sind noch nicht genau genug, doch zeigen sie immerhin die Möglichkeit dieser Anwendung.

Das Auflösen des Stoffes in einem organischen Lösungsmittel, wo die Dissociation minimal wäre, das Berechnen der molekularen Absorption hieraus und die Anwendung dieser Werte auf wässerige Lösungen wäre ein diskutables Vorgehen. Diese Methodik beruht auf der Voraussetzung, dass jeder Stoff, solange nur seine chemische Natur unverändert bleibt, in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Absorption behält. Dies ist aber das Gegenteil von Kundts Gesetz[1]), das von verschiedenen Experimentatoren im allgemeinen bestätigt wurde. Vaillant[2]) erhält nahezu identische Werte für Kupfersulfat in Alkohol und Glycerin für drei (sehr nahe beieinander liegende) Punkte des Spektrums. Doch ist dies Ergebnis als Grundlage für den Schluss, dass Kupfersulfat in allen Lösungsmitteln die gleiche Farbe habe, oder dass konzentrierte wässerige Lösungen dem Grenzwerte der organischen Lösungen zu-

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

strebten, oder dass die undissociierten Molekeln im Wasser die gleiche Absorption hätten, wie in den organischen Lösungsmitteln, doch zu unzuverlässig.

Ley[1]) behauptet, dass Kupferchlorid in Alkohol gelöst rein grün sei, in Aceton dagegen gelbgrün, in Carbaminsäureäthylester gelb, in Pyridin blau. In den sämtlichen Fällen ist die Dissociation klein.

Wenn wir den Teil des Spektrums betrachten, wo die Absorption klein ist (siehe Fig. 3), lassen sich die Zahlen nicht mehr so leicht deuten. Die Kurve für die verdünnte Nitratlösung weicht beträchtlich von derjenigen des Sulfats, wie des Chlorids ab. Sulfat und Nitrat werden viel durchsichtiger, wenn Säure zugefügt wird. Die gleiche Behandlung lässt das Chlorid dunkler werden. Das Nitrat ist das durchsichtigste, seine Kurve kreuzt die des Sulfats. Das konzentrierte Chlorid ist in dieser Gegend beinahe schwarz, doch erreicht es bei der Verdünnung einen mit dem Sulfat nahezu identischen Wert. Beim Nitrat ist die Wirkung gerade umgekehrt: es wird beim Verdünnen dunkler. Das Sulfat wiederum zeigt beim Verdünnen keine merkliche Veränderung. Die unvollständige Dissociation der Nitratmolekel liefert eine verständliche Erklärung für die Verschiedenheit der Kurve für seine verdünnte Lösung und derjenigen des Sulfats. Anderseits ist das dunkle Chlorid ebenso durchlässig wie das Sulfat, und muss deshalb noch eine beträchtliche Menge undissociierter Molekeln in der Lösung vorhanden sein. Wie aus dieser Arbeit später noch hervorgehen wird, besteht eine Möglichkeit, dieses völlig dunkle Band einem andern in Lösung befindlichen Produkte zuzuschreiben, das beim Verdünnen verschwindet, so dass die wahre Kupferchloridmolekel ebenso durchsichtig sein kann, wie das Sulfat, und doch die beim Verdünnen beobachtete Absorption zutrifft. Bei grosser Verdünnung sind die Absorptionen für Nitrat, Chlorid und Sulfat wahrscheinlich identisch für dieses Gebiet. Dies würde eine völlige Identität über das ganze Spektrum hin bedeuten.

Das Kupferacetat liefert eine Wertereihe, die mit den andern Zahlen nicht vergleichbar ist. Es ist viel dunkler, als Nitrat und Sulfat es sind. Es hat ja notwendig nur geringe Dissociation, was als Grund dafür auftreten mag, dass man keinen Unterschied zwischen konzentrierten, verdünnten und sauren Lösungen in dem Gebiet der Bande aufzufinden vermag. Aber die Lage der Kurven weist auf sehr verschiedene Werte für molekulare und Ionenabsorption hin, so dass ein Unterschied bestehen sollte. In den hellern Teilen hat eine Wirkung statt, die der

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 81 (1897).

Tabelle 1.

$^1/_2\,CuSO_4$.

$^1/_2\,CuSO_4$	2·86	2·693	2·63	2·596
$^1/_2\,H_2SO_4$	0	0	0	0
λ	A	A	A	A
690·0	4·24	4·32	3·90	4·10
669·0	5·46	5·56	5·38	5·45
650·0	7·27	7·48	7·36	7·20
632·5	10·1	10·6	10·8	10·1
616·5	14·6	13·5	13·8	14·5
602·5	20·1	21·0	21·1	20·0
589·6	28·5	26·4	30·3	28·3

Tabelle 2.

$^1/_2\,CuSO_4$.

$^1/_2\,CuSO_4$	2·63	0·0526	0·0526	1·232
$^1/_2\,H_2SO_4$	0	0	0·08	0
λ	A	A	A	
690·0	4·14	3·97	4·23	—
669·0	5·46	5·35	5·41	—
650·0	7·33	7·65	7·52	7·4
632·5	10·4	10·45	11·6	10·6
616·5	14·1	14·3	15·6	14·9
602·5	20·6	19·1	24·0	21·3
589·6	28·4	28·7	35·6	31·2
577·0	40·7	40·6	40·6	43·5
564·5	57·2	53·0	—	69
553·5	78	63·2	63·2	100
543·5	111·4	88·6	91·2	125
534·0	150·6	122·4	175·2	182
525·0	190·6	182	285·3	263
517·0	265·8	248·9	—	400
509·0	283·4	268·9	—	555
494·0	—	—	415	—
479·5	293	286·9	—	2000
468·0	—	—	443	—
456·0	319	288·2		
436·0	—	251·8		

beim Nitrat und Sulfat beobachteten ähnelt, d. h. ein Dunklerwerden beim Verdünnen und ein Lichterwerden bei Säurezusatz. Müller untersuchte Kupferacetat von den molaren Konzentrationen 0·111 und 0·006. Er entdeckte eine ausgesprochene Veränderung beim Verdünnen. Seine Werte sind durchaus verschieden von den meinen, was es wahrscheinlich erscheinen lässt, dass die Verschiedenheit möglicherweise in der Gegenwart anderer Produkte in meinen Lösungen zu suchen ist. Mein

Tabelle 3.

$^1/_2\, Cu(NO_3)_2$.

$^1/_2\, Cu(NO_3)_2$	6·209 7·169	2·576 2·804	0·787	0·0787
HNO_3	0	0	0	13·72
λ	A	A		
690·0	2·67	3·67	3·70	2·37
669·0	3·63	4·54	5·59	3·73
650·0	5·12	6·34	7·07	4·92
632·5	6·78	8·40	9·52	6·83
616·5	9·11	11·9	13·46	10·48
602·5	14·1	16·9	19·2	14·4
589·6	21·8	28·3	27·6	21·6
577·0	—	—	38·4	31·35
564·5	40·1	—	53·6	43·56
553·5	—	—	69·5	61·3
543·5	80·9	—	94	84·5
534·0	—	—	135	120·5
525·0	150·5	—	180	168·6
517·0	—	—	247	232·4
509·0	316·4	—	330	307·6
501·5	—	—	371	360·4
494·0	597	—	—	490
479·5	818·5	—	392	728
468·0	—	—	—	—
456·0	913	—	450	993
446·0	—	—	—	—
436·0	913	—	666	1201

Tabelle 4.

$^1/_2(CuCl_2)$.

$^1/_2(CuCl_2)$	6·89	0·0689	0·0689
HCl	0	0	4·5
λ	A	A	A
690·0	2·15	3·92	2·02
669·0	3·47	4·67	2·63
650·0	4·51	6·91	3·96
632·5	6·45	9·73	5·54
616·5	9·11	13·6	8·63
602·5	12·65	20·7	11·7
589·6	19·67	29·1	18·2
577·6	—	36·7	29·1
564·5	52·5	60·9	37·5
553·8	—	—	46·3
543·5	106·5	115·2	64·4
534·0	—	—	79·9

	A	A	A
525·0	156	180·1	61·6
517·0	—	—	55·2
509·0	133·7	270·2	45·4
501·5	—	—	32·5
494·0	68·4	—	18·8
487·0	—	—	12·9
479·5	33·4	287·6	7·5
474·0	22	—	5·4
468·0	17·1	—	4·2
456·0	8·8	238·2	—
436·0	—	(221·3)	

Tabelle 5.

$^1/_2\, Cu(C_2H_3O_2)_2$.

$^1/_2\, Cu(C_2H_3O_2)_2$	0·684	0·0342	0·0342
$HC_2H_3O_2$	0	0	x
	A	A	A
690·0	1·46	(1·55)	(1·40)
669·0	1·60	(1·63)	(1·56)
650·0	1·92	(1·95)	(1·90)
632·5	2·50	(2·65)	(2·49)
616·5	3·50	(3·60)	(3·45)
602·5	5·1	(5·33)	(5·15)
589·6	7·6	8·15	7·69
564·5	(16·4)	16·54	15·75
543·5	(32·0)	31·8	30·45
525·0	(53·1)	52·7	50·6
509·0	(80·7)	81·4	86·0
494·0	—	—	—
479·5	(104)	97·7	111·2
468·0	—	—	—
456·0	(95)	82·8	116·8
436·0	(74)	62·9	109

Kupferacetat war ein Handelsprodukt und mag in Lösung basisch gebundene Essigsäure enthalten haben. Vaillants Beobachtungen erstrecken sich auf drei Punkte innerhalb der Kupferacetatbande. Er beobachtete doppelte Durchsichtigkeit beim Verdünnen und nahezu vierfache Verdunklung beim Säurezusatz.

Es wird gut sein, diese Lösungen einmal von Hartleys Standpunkte[1]) aus zu betrachten. Kupfersulfat, $CuSO_4 . 5\, H_2O$, und Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 . 3\, H_2O$, haben ungefähr gleich grosse Molargewichte

[1]) Loc. cit.

und folglich nur geringe Verschiedenheiten in den Banden. $CuCl_2.2H_2O$ ist um 30 % leichter. Deshalb sollte es freier schwingen können. In Wirklichkeit behält aber das Absorptionsband im Roten genau die gleiche Lage bei, die die andern Kupfersalze zeigen. Statt nach der Seite der kurzen Wellenlängen hin verschoben zu werden, absorbiert es nach der andern Seite hin mehr als jedes der beiden andern Salze. Hierzu kommt noch ein weiteres Band im Blau und Violett.

Die Theorie von Jones und seinen Mitarbeitern von den Hydraten in Lösung hat nur wenig mit der ältern Hydrattheorie gemeinsam. Am besten werden wir aus einer neuern Arbeit[1]) zitieren:

„Die Theorie von den Hydraten in wässeriger Lösung ist scharf zu trennen von der alten Mendelejeffschen Hydrattheorie, die verlassen wurde, da ihre Unhaltbarkeit schon lange erwiesen wurde. Nach der ältern Theorie wird beim Auflösen eines Stoffes, wie etwa Chlorcalcium in Wasser, eine gewisse definierte Verbindung mit einer genau bestimmten Wassermenge gebildet. Nach der neuen Theorie sind die entstandenen Verbindungen bestenfalls sehr unstabil und schwanken in der Bindung von einer Molekel Wasser bis zu einer sehr grossen Zahl. . . . . So kann die Zusammensetzung der vom Chlorcalcium gebildeten Hydrate von einigen wenigen Molekeln Wasser bis hinauf zu mindestens dreissig schwanken und alle dazwischen liegenden Werte annehmen, was einzig und allein von den Konzentrationen abhängt, wobei natürlich die Temperatur als konstant vorausgesetzt wird."

Jones' Zahlen weisen im allgemeinen auf ein vermehrtes Auftreten von Hydraten in wässeriger Lösung hin, und wenn Molekeln und Ionen derart innig mit dem Wasser verbunden sind, dass sie zusammen den Gefrierpunkt bestimmen, dann ist zu erwarten, dass solche Verbindungen auch charakteristische periodische Schwingungen aufweisen und deshalb auch eine charakteristische Absorption zeigen. In verdünnten Lösungen z. B., wo die Verbindungen viel Wasser halten würden, würde das Gesamtgewicht der Molekeln durch Änderung eines Ions sich nicht merklich verändern, und hiernach müssten verdünnte Lösungen von Salzen mit einem gemeinsamen Ion praktisch die gleiche Absorption aufweisen. Die konzentrierten Lösungen dagegen müssten, da sie relativ weniger Wasser gebunden halten, schneller schwingen und die Absorption nach dem Gebiete der kürzern Wellen hin verschieben. Anders gesagt: Beim Verdünnen müsste das Absorptionsband sich vom blauen nach dem roten Ende hin verschieben. Dies mag

[1]) Jones und Bassett, Amer. Chem Journ. **33,** 534 (1905); siehe auch Diese Zeitschr. **52,** 231 (1905).

durch Angaben veranschaulicht werden, die ich einer neuern Veröffentlichung von Jones und Bassett[1]) entnehme, welche zur Zeit des Abbruchs meiner Beobachtungen erschien. Sie finden für eine Kupfersulfatlösung, von 0·130 1 g-Molekeln im Liter 27·1 Molekeln Wasser in Bindung mit jeder Kupfermolekel. Für die Kupfersulfatkonzentration 4·371 g-Molekeln im Liter 11·4 Molekeln Wasser für jede Kupfermolekel. Diese hypothetischen Anhängsel von Wassermolekeln sind mit dem Kupfer fest genug verbunden, um die wirksame Wassermenge der Lösung zu vermindern, und deswegen die Erscheinungen anomaler Konzentration der Lösung, also anomale Gefrierpunktserniedrigungen auftreten zu lassen. Das gesamte Molekelgewicht in verdünnter Lösung beträgt etwa das 1·54hundertfache seines Gewichts in konzentrierter Lösung. Wenn man keinerlei Annahmen über die dämpfende Wirkung viskoser Medien, sowie die Gestalt der Molekeln macht, und die Trägheit derselben proportional ihrer Masse setzt, so würde sich hiernach eine etwa 2·3mal so grosse Schwingungsdauer berechnen. Hiernach würde man, wenn man anfänglich für eine konzentrierte Lösung eine Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum hätte, diese mit steigender Verdünnung sich nach dem roten Ende hin verschieben sehen, bis sie schliesslich aus dem Spektrum verschwindet. Eine solche Erscheinung wurde aber bei meinen Versuchen nicht beobachtet, und wenn sie wirklich bestände, müsste sie wohl schon längst dem unbewaffneten Auge wohlbekannt geworden sein. In Wirklichkeit wird man wahrscheinlich diese Hypothese als übertriebenes Bild verlassen, aber selbst wenn man dies annimmt, so hat man die Empfindung, dass eine grosse Festigkeit der Bindung zwischen Hydratwasser und Salz nicht ohne eine Verschiebung der Absorptionsbande bestehen kann, und unter diesem Gesichtspunkte erscheint es merkwürdig, dass das Wasser doch so fest gebunden ist, dass es Gefrierpunktswerte beeinflusst. Hiernach müssten — soweit das Absorptionsspektrum in Betracht kommt — die Molekeln in ihrer eigenen kleinen Wasserhülle schwingen, ungefähr, wie die nichthydratisierten es in der wässerigen Lösung tun. Wenn man ein hydratbildendes Salz zu einer Lösung eines gefärbten Salzes tut, so kann es auch die Farbe der Lösung beeinflussen und muss deshalb in Betracht gezogen werden. Ein solches hydratbildendes Salz vergrössert praktisch die Konzentration des andern Salzes, und es wird, wenn dieses gefärbt ist, der Charakter seiner Absorption denjenigen einer andern Lösung grösserer Konzentration, mit andern Hydratwasser-

[1]) Amer. Chem. Journ. **33**, 534 (1905); siehe auch Diese Zeitschr. **52**, 231 (1905).

verhältnissen und anderm Dissociationsgrade annehmen. Wenn z. B. das neue Salz 90 % des Wassers zur Hydratbildung verbrauchte, so blieben für die ursprünglich vorhandenen Bestandteile nunmehr 10 % Wasser übrig. Dies bedeutet aber eine Änderung der Dissociation des letztern, die einer Konzentrationsänderung entspricht. Folglich muss, wenn beim Verdünnen überhaupt eine Farbänderung statthat, hier eine solche eintreten. Dieselbe Folgerung liesse sich aus dem Massenwirkungsgesetze für Lösungen mit gemeinsamen Ionen ziehen. Dies schliesst jedoch durchaus nicht eine allgemeine Änderung der Farbintensität ein, obwohl die obige Wirkung dies nahelegen würde, weil nämlich — in der obigen Verbildlichung — in dem Falle, dass dem gefärbten Salze nur ein Zehntel des Wassers mehr verbleibt, dann auch nur mehr — falls die Absorption nur eine additive Eigenschaft der Komponenten ist — das Äquivalent von einem Zehntel der Länge verbleibt. Sodann bleibt noch die Frage offen, ob die Zurückdrängung der Ionisation proportional der Dissociation — d. h. den freien Ionen — der zugefügten Salze oder der entsprechend vergrösserten Konzentration der hydratisierten Salze proportional ist. Die freien Ionen lassen sich vorteilhaft als solche eines Hydrats einführen, das kein Ion mit dem gefärbten Ion gemein hat. Lewis[1]) hat derartige Farbänderungen mit seinem Kolorimeter beobachtet, die es wahrscheinlich machen, dass die Änderungen proportional den zugefügten Hydraten laufen. Die Erscheinung erfordert einen sorgfältigen Vergleich der Zahlen für Leitfähigkeit, Gefrierpunkte und spektrophotometrische Eigenschaften.

Das Kupferchlorid, das zwei Absorptionsgebiete besitzt, wurde von mir nur in konzentrierten und dann in verdünnten Lösungen untersucht, doch hat Müller dasselbe Salz bei den zwischenliegenden Konzentrationen studiert. Bei diesem Salze zeigt sich im blauen Gebiet eine sehr rasche Änderung, die zu der Ionisation in gar keinem Verhältnis steht. Diese Veränderungen lassen sich nicht der Hydratbildung zuschreiben, da sich zuerst keine Verschiebung des Absorptionsbandes bemerkbar macht. Weiter sind im roten Absorptionsgebiet die Änderungen gleichförmig, was sich beim Übergange vom molekularen in den Ionenzustand erwarten liesse. Wenn sie bei der andern Bande auftreten, sollten diese unregelmässigen Änderungen sich auch hier aus zwei Gründen zeigen: einmal lässt sich das rote Band nicht nur den Ionen zuschreiben; und dann nimmt man von den neu sich bildenden Hydraten ja an, dass sie auch bei den Ionen bestehen bleiben, und

[1]) Diese Zeitschr. 52, 224 (1905).

das Gesamtgewicht des Hydrats sich nicht sonderlich beim Übergang vom molekularen in den Ionenzustand verändert. Wenn das neue Hydrat nicht für sich eine charakteristische Absorption besitzt, so tritt dafür eine äquivalente Konzentrationsänderung ein, die ebenfalls das ganze Spektrum beeinflusst. Hiernach sollten, selbst wenn die Absorption im Rot nur von den Ionen herrührte, wesentliche Änderungen, die in keinem Verhältnis zur Ionisation ständen, im ganzen Spektrum eintreten, statt nur allein bei der blauen Absorption. So sieht es aus, als ob die Änderungen im blauen Absorptionsgebiet das Vorhandensein eines andern Stoffes, nicht eines Hydrates, anzeigten. Die Untersuchungen von Ley[1]) machten es ihm wahrscheinlich, dass der Farbumschlag von Blau nach Grün beim Erhitzen verdünnter wässeriger Kupferchloridlösung durch folgende Änderung bedingt sei:

$$CuCl_2 \rightleftarrows CuCl^{\cdot} + Cl'$$

geht über in:

$$CuCl_2 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'.$$

Insoweit, als eine Temperaturänderung einer Konzentrationsänderung ähnelt, ist es möglich, dass die blaue Absorption der konzentrierten Lösungen von $CuCl^{\cdot}$ herrührt, das beim Verdünnen verschwindet. Eine ähnliche Erscheinung am Kobaltchlorid soll noch später besprochen werden. Vaillant[2]) beobachtet an einigen Kupferlösungen, besonders am Bromid, auch Änderungen, die in gar keinem Verhältnis zu den Absorptionskoeffizienten stehen. Seine hauptsächlichsten Bestimmungen beziehen sich auf das Band im Roten, d. h. auf das Ionenband. Wenn seine Ablesungen über das ganze Spektrum ausgedehnt worden wären, so würde sich die gleiche Diskrepanz gezeigt haben, die eher ein Zeichen für das neue Hydrat, als für ein komplexes Ion bilden würde.

Graham führt eine Klassifikation der Hydrate ein (unter Bezugnahme auf Kristalle), indem er bestimmte Wassermolekeln als Konstitutionswasser, andere als Kristallisationswasser bezeichnet. Als einziger Unterschied dieser beiden Molekelarten wird von ihm die Annahme gemacht, dass das Konstitutionswasser die Farbe nicht beeinflusse. Könnten nun die neuen unstabilen Hydrate in diese Klasse gehören?

Mac Gregor[3]) diskutiert theoretisch die Änderungen von Salzlösungen mit Temperatur und Konzentration vom Standpunkte der Gastheorie aus. Er schliesst: „dass in mittlern Temperaturen eine Erhöhung der Temperatur ebenso wie eine Vergrösserung der Konzentration die Folge hat,

---

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 81 (1897).

[2]) Loc. cit.

[3]) Beiblätter **17**, 123 (1893).

dass die Anzahl der Wassermolekeln, welche durch die Anziehung der Salzmolekeln von diesen festgehalten werden und das Hydrat bilden, sich verringert.“ Dies ist dasselbe Ergebnis, was Jones fand. Mac Gregor sagt weiter: „Falls keine oder eine unmerkliche Dissociation stattfindet, wird eine Temperatur- oder Konzentrationsvermehrung bei mässig konzentrierten Lösungen den gleichen Einfluss auf die Absorption ausüben, bei konzentrierten dagegen den entgegengesetzten, während in verdünnten die Konzentrationsvermehrung keine wesentliche Wirkung haben wird.... Die Absorption dissociierter Lösungen rührt teils von den Hydratsystemen der Salzmolekeln, teils von denjenigen der dissociierten Molekeln her. Bei Veränderung der Temperatur und Konzentration wird die Absorption sowohl durch die Veränderung des Dissociationsgrades, als auch in derselben Weise, wie bei nichtdissociierten Lösungen, durch die Veränderung im Bau der Hydrate beeinflusst werden.“ Hiernach scheint es, als ob der Temperaturkoeffizient bei einer bestimmten Konzentration das Zeichen wechseln muss. Dieser Versuch wäre wohl interessant, doch würde seine Verwirklichung nicht beweisend sein. In bezug auf die Absorption dieser Hydrate fährt Mac Gregor fort: „Da das Wasser keine wesentliche Absorption ausübt, so ist die Absorption von Lösungen nach obiger Theorie in der Hauptsache auf die Hydrate der Salzmolekeln oder deren Dissociationsprodukte zurückzuführen.“

4. Die Kobaltlösungen.

Die Spektren der wässerigen Kobaltlösungen besitzen ein gemeinsames Absorptionsband, das, zwischen den Fraunhoferschen Linien *C* und *D* beginnend, sich — soweit dies untersucht wurde — bis fast zur Fraunhoferschen Linie *G* erstreckt. Das Maximum der Absorption liegt bei ungefähr 525 $\mu\mu$. Die verdünnten Lösungen des Sulfats, Nitrats und Chlorids zeigten dies gemeinsame Band in nicht so gleicher Weise, wie dies bei dem gemeinschaftlichen Bande der Kupferlösungen zu beobachten war. Immerhin liegen sie nahe genug am selben Flecke, um mit ziemlicher Gewissheit ihre Identität bei gleicher Konzentration in Lösungen grosser Verdünnung anzuzeigen. Von der *C*-Linie bis zum roten Ende des Spektrums zeigt das Nitrat schnell zunehmende Durchsichtigkeit. Das Sulfat zeigt eine weitere Absorptionsbande im Rot mit schlecht ausgeprägtem Maximum und wachsende Durchsichtigkeit nach dem roten Ende hin, die dem des Nitrats möglicherweise gleich ist. Die Absorption des Chlorids im Roten ist derart gross, dass sie nur ein kleines Durchgangsband im Orange offen lässt, das das Übereinander-

greifen zweier Absorptionsbänder wahrscheinlich macht. Ausser dem breiten roten Band bestehen zwei wohl definierte scharfe Banden im dunklen Rot, die fast so schmal sind, wie Spektrallinien. Diese Linien oder Banden sind zu eng, als dass man bei spektrophotometrischen Beobachtungen ihre Gegenwart entdecken könnte, zum mindesten hat der Verfasser keine Linien zwischen *G* und *F* beobachten können.

Besonders auffallend beim Verdünnen ist das schnelle Abnehmen dieser Bande beim Sulfat und Chlorid, d. h. der Stoff, der diese Absorption bedingt, verschwindet rasch. Bei grosser Verdünnung ist eine ebensogute Identität der Kurven für dies Spektralgebiet zu erwarten, wie in dem des gemeinsamen Bandes. Die molekulare Absorption ist im Gebiet der Bande grösser als die Ionenabsorption. Das Chlorid weist den grössten Unterschied zwischen Molekeln und Ionen auf, dann folgt das Nitrat, zum Schlusse das Sulfat. Die gleiche Reihenfolge hatten wir bei den Kupferlösungen, nur dass da der Unterschied vom Sulfat Null oder fast Null war. Verdünnung der Salze bewirkt Aufhellung aller Teile des Spektrums. Die Wirkung der Salpetersäure, Verminderung der Ionisation, ist ausgeprägt. Trotzdem würde man eine grössere Wirkung erwartet haben.

Die Wirkung der Salzsäure auf das Chlorid war deutlicher, doch änderten kleine Unterschiede in der Konzentration der Säure den Transmissionskoeffizienten merklich. Ein Versuch über den Einfluss von Schwefelsäure auf Kobaltsulfat liess erhöhte Transparenz erkennen. Diese Wirkung schien einer geringen Fällung zuzuschreiben zu sein, und dieser Verdacht bewahrheitete sich auch später. Die Farbumschläge von Kobaltchlorid beim Verdünnen, die Änderungen beim Mischen von Kobaltchlorid mit Salzen und Salzsäure sind wohlbekannt und haben neuerdings wieder den Gegenstand erneuter Bearbeitung für Hartley[1]), und Donnan und Bassett[2]) und jüngst Lewis[3]) gegeben.

Hartley[1]) untersuchte heisse und kalte Lösungen von Kobaltchlorid und hält die Erscheinungen für durch die „alte Hydrattheorie“ erklärbar. Lewis[3]) tritt für die „neue Hydrattheorie“ ein. Er unterlässt es, die ältern Untersuchungen von Donnan und Bassett zu diskutieren, deren Methodik kaum einen Zweifel an dem Bestehen eines andern Stoffes in Lösung gelassen hat, der die von Lewis beobachtete Wirkung hervorbringt. Donnan und Bassett verwandten durchweg konzentrierte Lösungen von Kobaltchlorid bei ihren Gemischen. Ihre

[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. Chem. Soc **81**, 939 (1902).

[3]) Loc. cit.

Methodik ist elektrisch und beweist das Vorhandensein eines komplexen Kobaltanions in diesen Lösungen. Sie lässt den Kobalt gegen den Strom wandern, — aus einem Gemisch von Kobaltchlorid und Salzsäure in Salzsäurelösung hinein. Es entsteht eine blaue Färbung, die derjenigen der Mischlösung ähnelt. Sie vergleichen die Farbe mit der von Kobaltchlorid in wässeriger Lösung und kommen zu dem Schluss, dass in Hartleys Lösungen derselbe Stoff enthalten gewesen sei. Photometrische Messungen werden nicht angestellt und doch hat gerade hier Hartley Unterschiede zwischen gefärbter Säurelösung und gefärbten heissen wässerigen Lösungen festgestellt. Diese Tatsache lässt Hartley bemerken: „Der blosse Vergleich auf Ähnlichkeit der Farbe ist eine ungleich ungenauere Methodik, als die Beobachtung der Absorptionsspektra verschieden dicker Schichten der Lösung und kann daher nur geringen Aufschluss über die chemische Konstitution geben, obwohl die Farbe sehr ausgeprägt und praktisch identisch mit bereits bekannten ist, und eine Identifizierung durch Farbvergleich zulässt."

Dies gilt aber nicht für den Beweis, dass ein komplexes farbiges Ion in Lösung vorhanden ist. Denn wenn Kobalt entgegen der Stromrichtung wandert, so muss es als komplexes Anion wandern. Dies erkennt Hartley auch an und gibt die Möglichkeit eines komplexen Ions in der Lösung zu, wobei er feststellt, „dass Faraday gezeigt hatte, wie bei der Elektrolyse von geschmolzenem Stannochlorid Stanni zur Anode ging, Stanno zur Kathode." Weiter fügt er hinzu, dass die Spektren der verschiedenen Lösungen von Kobaltchlorid bei 23, 33, 43, 53, 73 und 93° nicht mit demjenigen der Lösung des anhydrischen Salzes in Salzsäure oder Alkohol identisch seien.

Diese gleiche Klasse von Hydraten wird in der Arbeit von Vaillant[1]) angenommen. Wenn der von Donnan und Bassett festgestellte komplexe Stoff bei den Versuchen vorhanden war, würde seine Gegenwart die von Vaillant beobachtete Wirkung erklären.

Wie noch später deutlich werden wird, hängt die Farbe der Kobaltlösungen fast völlig von der Säurekonzentration ab, zum mindesten solange die Kobaltlösung verdünnt ist. Folglich erhält man durch Zufügen geringer Mengen Kobalt auf direktem Wege oder durch die Wirkung des elektrischen Stroms eine blaue Farbe, deren Farbton von der Säuremenge, und deren Intensität von der Kobaltmenge abhängig wäre, und eine spektrophotometrische Untersuchung konnte nur sagen, was das unbewaffnete Auge bereits hatte folgern können. Nämlich:

---

[1]) Loc. cit.

dass Kobalt darin ist; in welcher Form, ergibt sich aus seinem Anionencharakter. Es ist vielleicht nicht unangebracht, in dieser Verbindung gelegentlich der Diskussionen über Bassett und Donnan, über Hartley und über Vaillant darauf hinzuweisen, dass man leicht zu viel Gewicht auf die Identität oder Nichtidentität der Absorptionen eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln legen kann. Kundts Gesetz[1]) verlangt eine Verschiebung der Absorptionsbanden bei Änderung des Lösungsmittels. Versuche haben die Tatsache solcher Verschiebungen erwiesen, nur gingen diese manchmal nach der entgegengesetzten Seite, die das Gesetz bestimmte. Man darf nicht von einer heissen wässerigen Kobaltchloridlösung sagen, sie habe gleiche Zusammensetzung, wie eine Lösung von anhydrischem Kobaltchlorid in Alkohol oder Salzsäure, selbst nicht, wenn sie die gleiche Absorption aufwiesen. Ebenso lässt sich ihre Nichtidentität keineswegs durch die Verschiedenheit ihrer Absorptionsspektra erweisen. Es mag dahingestellt sein, ob ein Unterschied, wie der bei Hartleys Absorptionen von Kobaltchlorid in Salzsäure und in Wasser von 93° nicht etwa nur durch die Änderung des Lösungsmittels bedingt ist. Hartley gibt nur die Kurve für eine einzige Salzsäurekonzentration und fügt hinzu, dass die Farbe der Kobaltlösung beim Zufügen von Salzsäure sich nicht verändert. Wenn er damit Zufügen von Salzsäure ohne Änderung ihrer Konzentration in bezug auf Wasser meint, so habe ich dies bestätigt. Aber dies ist in Wirklichkeit nur eine Konzentrationsveränderung des Kobaltchlorids. Was nun aber eine Konzentrationsänderung der Säure in bezug auf das Wasser anlangt, so sind die Änderungen, wie noch später in dieser Arbeit gezeigt werden wird, ungeheuere und erweisen, dass die Farbe nur von der Säurekonzentration abhängt. In ihrem Charakter erinnern diese Änderungen sehr an die Farbänderungen beim Erhitzen der wässerigen Lösungen, wo die Farbe wesentlich von der Temperatur abhängig ist. Wie bereits bemerkt, kann eine allgemeine Ähnlichkeit oder beträchtliche Unterschiede eine unterschiedliche Zusammensetzung nicht ohne weiteres beweisen oder widerlegen. Dies Beweismaterial spricht — nach des Verfassers Ansicht — zum mindesten für einen ähnlichen Vorgang in wässerigen und Säurelösungen und für einen Stoff im Sinne von Donnan und Bassett[2]).

Die Zunahme der Durchsichtigkeit, welche das Kobaltchlorid bei der Verdünnung im Rot aufweist — wie aus den in Tabelle 7 aufgeführten Ablesungen und zwei (nicht wiederholten) Beobachtungen für

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

Tabelle 6.

$^1/_2\,Co(NO_3)_2$.

$^1/_2\,Co(NO_3)_2$	5·45	0·0545	0·0545
HNO_3	0	0	13·72
λ	A	A	A
690·0	66·9	84·1	69·3
669·0	51·4	66·6	55·9
650·0	40·9	57·8	46·1
632·5	35·5	54·8	44·9
616·5	32·2	51·1	43·5
602·5	29·4	48·7	38·4
589·6	26·0	41·5	30·5
577·0	20·7	30·6	20·4
564·5	12·4	19·5	12·4
553·5	—	—	—
543·5	5·56	6·96	5·15
534·0	—	—	—
525·0	3·40	4·64	3·35
517·0	—	—	—
509·0	3·19	4·49	3·04
479·5	4·23	5·51	4·40
456·0	4·95	7·39	5·56

zwei zwischenliegende Konzentrationen sich entnehmen lässt —, zeigt Änderungen, die in keinem Verhältnis zu dem Übergang vom molekularen in den Ionenzustand stehen, wie es bereits für das Kupferchlorid nach der Untersuchung von Müller festgestellt wurde[1]). Lewis[2]) wollte dies den Hydraten zuschreiben, doch ist diese Annahme ziemlich unwahrscheinlich. Man kann die naheliegende Annahme machen, dass hier komplexe Ionen bestehen, die beim Verdünnen rasch verschwinden. Dies würde in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Donnans und Bassetts sein. Ein solches komplexes Ion wird auch durch die Beobachtungen von Bein[3]) wahrscheinlich gemacht über die Überführungszahlen des Kobaltchlorids. Er fand die Überführungszahl für eine 1%ige Kobaltchloridlösung von 18° zu 0·404 für Kobalt. Bei der 49fachen Konzentration und einer Temperatur von 27° verminderte sich die Überführungszahl auf 0·264. Diese Erscheinung erklärt sich leicht durch das Vorhandensein eines komplexen Kobaltanions, das in konzentriertern Lösungen dem Strome entgegenwandert.

Wenn man Lösungsgemische von Kobaltchlorid einerseits, und

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. 27, 1 (1898).

Tabelle 7.

$^1/_2\,CoCl_2$.

			$^1/_2\,ZnCl_2$		$NaCl$		NH_4Cl		HCl						
$^1/_2\,CoCl_2$ =	6·80 —	0·0354 —	0·017 —	0·017 —	0·017 —	0·017 —	0·017 —	0·017 —	0·0068 0·034	0·0034 0·017	0·0034 0·017	0·0034 0·017	0·0034 0·017	0·0034 0·0068	— 0·0034
Menge des zugefügten Bestandteiles =	0	0	5·95	10·6	0·545	5·45	0·524	5·24	4·96	5·75	6·51	7·12	8·74	10·8	12·1
λ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
713·5	8·91	49·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
690·0	6·61	43·9	29·2	27·0	36·6	26·7	39·5	23·8	30·7	—	—	—	—	—	—
669·0	6·72	40·4	26·3	23·8	33·3	24·1	36·4	20·5	24·8	4·74	0·99	—	—	—	—
650·0	7·93	39·4	25·8	22·8	33·0	23·7	35·1	20·2	24·5	4·52	0·96	—	—	—	—
632·5	8·36	42·5	26·7	23·7	36·0	25·1	37·3	22·7	25·2	4·88	1·20	—	—	—	—
616·5	9·32	45·7	28·2	24·7	40·8	27·2	40·4	25·0	28·7	6·20	1·35	0·594	—	—	—
602·5	10·40	47·6	29·7	25·5	43·0	29·2	44·0	25·9	31·6	6·85	1·63	0·664	—	—	—
589·6	9·63	43·4	24·7	21·5	36·5	22·3	37·8	21·2	35·9	8·53	2·39	1·16	0·395	0·378	(0·368)
577·0	7·21	31·4	19·5	15·5	28·0	16·1	27·3	14·7	35·4	10·1	4·09	2·47	0·817	0·527	(0·414)
564·5	5·10	19·65	13·4	10·5	19·0	9·64	19·1	9·12	26·7	9·26	5·57	3·39	1·55	0·85	(0·738)
553·5	3·86	12·56	9·63	8·15	12·4	7·86	12·5	6·36	17·7	7·27	4·58	3·46	2·42	1·86	(1·62)
543·5	3·06	8·40	6·71	5·69	6·98	4·99	7·07	4·79	9·86	5·72	3·73	3·15	2·59	2·51	(2·40)
534·0	—	—	5·43	4·48	6·16	4·10	6·26	4·00	5·75	4·07	3·13	2·76	2·50	2·45	(2·40)
525·0	2·39	5·01	4·58	4·09	5·25	3·68	5·38	3·63	—	2·85	2·57	2·47	2·25	2·37	(2·30)
517·0	—	—	4·25	3·93	4·81	3·63	4·98	3·69	3·62	2·85	2·45	2·34	2·26	2·29	(2·25)
509·0	2·40	4·82	4·28	4·00	4·85	3·79	5·02	3·77	—	2·85	2·50	2·50	2·60	2·74	(2·80)
501·5	—	—	4·49	4·23	5·01	4·04	5·19	3·75	3·55	2·90	2·73	2·69	2·95	3·30	(3·65)
494·0	—	—	4·98	4·76	5·33	4·43	5·36	4·37	—	3·05	3·12	3·00	3·40	3·81	(4·2)
479·5	3·07	6·15	—	—	6·10	5·80	6·32	5·17	—	3·32	3·49	3·47	4·30	4·65	(5·15)
456·0	4·77	7·82	—	—	—	—	—	—	4·58	4·10	4·31	4·26	5·07	6·21	(6·95)
436·0	7·73	—	—	—	—	—	—	—	5·66	—	—	—	—	—	—

Tabelle 8.

$^1/_2\, CoSO_4$.

			$^1/_2\, ZnSO_4$			$^1/_2\, H_2SO_4$							
$^1/_2\, CoSO_4$ =	4·85 —	0·0485 —	0·0485 —	0·0485 —	0·0485 —	0·0485 —	0·0278 —	0·0243 —	0·006 0·012	0·006 0·012	0·006 0·018	0·006 0·012	0·006 0·012
Menge des zugefügten Bestandteiles =	0	0	5·69	4·74	0·114	12·77	19·6	21·3	24·6	28·6	32·2	34·83	35·42
λ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
713·5	—	68·3	—	—	56·0	—	—	—	—	—	—	—	—
690·0	45·6	58·0	75·9	62·1	51·0	(44·1)	48·9	(58·0)	—	—	(78·0)	—	—
669·0	38·9	54·6	66·3	57·4	46·4	42·3	45·1	—	67·6	69·8	76·1	—	—
650·0	37·9	49·3	58·3	56·5	46·8	41·5	46·5	52·6	67·6	67·2	74·0	—	—
632·5	36·5	49·2	52·9	53·2	47·5	—	47·4	—	—	48·0	48·8	(80·0)	120?
624·0	—	—	53·7	53·7	—	—	—	—	58·4	—	—	—	38·8
616·5	9·6	50·6	55·2	54·2	47·8	42·6	49·2	46·8	—	22·8	21·9	21·0	20·7
609·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13·5
602·5	41·5	50·8	51·5	50·0	43·3	48·5	45·1	48·0	36·0	12·5	10·0	9·52	8·86
595·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7·32	—	6·45
589·6	37·7	45·6	35·1	37·9	32·4	29·6	27·2	25·2	18·8	6·10	5·49	5·82	4·80
577·0	25·3	34·0	24·5	—	20·1	19·9	19·1	10·5	9·35	4·27	3·30	3·22	3·62
564·5	—	21·0	—	19·3	—	12·6	12·3	6·39	5·47	2·94	2·80	2·72	2·56
553·5	—	12·4	12·5	—	12·5	7·30	7·50	4·37	4·10	2·48	2·37	2·25	2·10
543·5	6·91	7·86	8·8	7·64	—	5·73	5·50	3·42	3·35	2·40	2·24	2·12	2·01
534·0	—	—	—	—	—	4·43	4·40	2·97	3·02	—	2·22	2·22	1·98
525·0	4·43	4·90	—	—	—	3·82	3·80	2·83	2·80	2·38	2·27	2·38	2·18
517·0	—	—	—	—	—	—	3·81	—	—	—	2·50	—	2·48
509·0	3·90	4·62	—	—	—	3·71	3·88	2·88	3·13	2·99	2·95	3·18	2·78
494·0	—	—	—	—	—	4·15	4·92	3·46	3·92	3·33	—	4·21	3·22
479·5	4·78	6·10	—	—	—	4·72	6·45	3·82	4·87	4·11	5·64	6·15	4·45
467·5	—	7·35	—	—	—	—	—	—	—	5·12	—	—	—
456·0	6·35	—	—	—	—	6·6	9·90	6·28	6·34	—	9·04	—	7·76
436·0	11·2	10·0	—	—	—	11·6	—	9·63	10·1	—	10·8	—	8·90

Chlornatrium, Chlorammonium oder Chlorzink anderseits mit nur mit Wasser versetztem Kobaltchlorid vergleicht, so bemerkt man eine deutliche Zurückdrängung der Dissociation. Diese scheint aber in allen Fällen viel kleiner zu sein, als man nach dem Massenwirkungsgesetze voraus hätte glauben sollen. Die verdünntere Chlornatriumlösung enthielt etwa 31 mal soviel Chlorion als die Kobaltlösung. Immerhin bestimmt doch die Menge des Anions die Rückdrängung der Dissociation. Natriumchlorid ist weniger dissociiert als Kobaltchlorid, und das Verhältnis der entsprechenden Ionen liegt weit unter 31. Chlornatrium und Chlorammonium wurden beide in je zwei Konzentrationen untersucht — in einer starken Lösung und in einer zehnmal schwächern. In den schwächern Lösungen drängte Natriumchlorid die Dissociation in höherm Grade zurück als Chlorammonium. Bei den stärkern Lösungen kehrt das Verhältnis sich um.

Chlorzink zeigt auch Rückdrängung der Dissociation, doch bei gleichen Konzentrationen in geringerm Masse, als die beiden andern Salze. Donnan und Bassett[1]) stellen fest, dass man rote wässerige Kobaltchloridlösungen durch Zufügen von Chloriden von Metallen mit ausgeprägt basischem Charakter blau machen kann. Magnesium- und Calciumchlorid sind sehr wirksam.

Kalium- und Natriumchlorid scheinen nicht so wirksam zu sein. Die Chloride von Zink, Quecksilber, Antimon und Zinn haben die entgegengesetzte Wirkung, d. h. sie machen eine blaue Lösung, wenn sie in genügender Menge zugefügt werden, rot, gleichgültig, ob die blaue Färbung durch Steigerung der Temperatur oder Salzzusatz erzielt wurde. Die hier angeführten Beobachtungen zeigen die entgegengesetzte Wirkung für Chlorzink an, doch arbeiten Donnan und Bassett[1]) mit konzentriertem Kobaltchlorid. Sie erklären diese Erscheinung auf Grund der Annahme eines komplexen Ions von der Form MB_3'' oder MB_4'' für alle diese zweiwertigen durchsichtigen Metallsalze, mit Ausnahme von Kobaltchlorid; und dieses hat ja starke Absorption im Rot. Wenn $M^{\cdot\cdot} - MB_3''$ gefärbt angenommen wird, wird $M^{\cdot\cdot}$, MB_3'', das durchsichtig ist, zugefügt, so dass die Menge des negativen Ions zunimmt, dann erfordern es die Gleichungen für die Massenwirkung, dass das gefärbte MB_3'' sich vermindert, d. h., dass in diesem Falle die Lösung rot wird. Wenn dagegen zu verdünntem $M^{\cdot\cdot}$, B'' ein durchsichtiger Bestandteil, der $M^{\cdot\cdot}$, B'' enthält, zugefügt wird, so hat eine Reaktion zwischen diesem letztern Bestandteil und der verdünnten Lösung statt,

[1]) Loc. cit.

es wird etwas molekulares *MR* gebildet, und aus dem molekularen *MB* wird einiges $M^{\cdot\cdot} - MB_3''$ gebildet werden.

In unserm Falle des Kobaltchlorids hat dies Produkt eine Absorption im Rot. In diesem Falle wird dann Kobaltchloridlösung im Rot undurchsichtiger, als bei den obigen Beobachtungen. Für die Beobachtungen an den hier zugefügten Salzen hat man es nicht nötig, andere Annahmen, als die der einfachen Ionen zu machen. Wenn die durch diese Salze verursachten Farbeänderungen von den Hydraten herrührten [nach Jones und Bassett[1])], so müsste durch Zinkchlorid die grösste Änderung hervorgerufen werden, statt, wie beobachtet wurde, die geringste. Das Gleiche gilt für die zugefügten Sulfate.

Die Zufügung dieser Salze genügte aber nie, die teilweise dissociierte Kobaltlösung in den Zustand der konzentrierten Lösung zurückzudrängen. Als aber Gemische von Kobaltchlorid und Salzsäure untersucht wurden, war der ursprüngliche Zustand deutlich durch Zufügen von etwa fünf Äquivalenten der Säure wieder herzustellen. Weiterer Säurezusatz vermochte die Zahlen auch nicht zu dem äussersten Grenzwerte der vollständigen Rückverwandlung der Ionen in Kobaltchloridmolekeln zu bringen, doch veranlasste er ungewöhnliche Veränderungen. Jeder Säurezusatz vergrösserte die Absorption im Rot und die Durchsichtigkeit im Violett. Dies weist auf einen neuen Stoff hin, der möglicherweise auch in beträchtlichem Umfange in der ursprünglichen konzentrierten Lösung vorhanden ist und eventuell das oben angezeigte komplexe Ion darstellt. Es kann auch eine Veränderung im Lösungsmittel sein. Diese beiden Änderungen mögen auch ineinander spielen. Es wurde gefunden, dass die Absorption nicht von der Konzentration der verdünnten Kobaltlösung, sondern von der Konzentration der Säure abhängig ist, d. h. bei konstant gehaltener Säurekonzentration vermochte eine Konzentrationsveränderung für Kobalt von 1 : 5 die Absorption nicht zu beeinflussen. Im allgemeinen könnte diese Tatsache der Hypothese des komplexen Anions verhängnisvoll werden. Wenn wir aber in Erwägung ziehen, dass das kleinste Verhältnis zwischen Salzsäure und Kobaltchlorid dreihundert ist, so müssten die umgewandelten Mengen in allen den Lösungen einander so nahe gleich sein, dass ein Unterschied sich der Beobachtung entzöge. Anderseits übt eine prozentual nur geringe Veränderung des Säuregehalts eine deutliche Wirkung auf die Farbe aus. In einer Lösung z. B., die $x\,CoCl_2$, $y\,HCl$ und $z\,H_2O$ enthält, worin x klein sein soll, ergibt eine fünffache Änderung von x

[1]) Loc. cit.

identische äquivalente Transmissionskoeffizienten. Eine nur wenige Prozente betragende Änderung von y und x ergibt eine andere Reihe von Koeffizienten, die alle in eine ganz andere Kurve fallen. Wenn es eine Frage der Massenwirkung wäre, hätte man diesen Unterschied nicht bemerken können, da die Verhältnisse von x und y in den beiden Beobachtungsreihen in einigen Fällen einander gleich waren. Jedoch lässt sich die Erscheinung durch eine Hypothese vom Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Salzsäure erklären. Nehmen wir an, ein Stoff A sei löslich in B und auch in C, ohne etwas darüber zu bestimmen, welcher Art das Produkt von A in B oder C sei. Das A-B-Gemisch sei rot, das A-C-Gemisch blau, so dass ihre Transmissionskurven ein Kreuz nach Art des Buchstaben X bilden. Diese Transmissionskurven schneiden sich also an irgend einem Punkte des Spektrums. Wenn A-B und A-C in den Gang der Lichtstrahlen gebracht werden, so wird man eine Transmissionskurve erhalten, die zwischen den beiden andern liegt und durch deren gemeinsamen Schnittpunkt geht. Diese Kurve wird sich A-B oder A-C nähern, je nachdem, welches von beiden in grösserer Menge vorhanden ist. Dies wird den Transmissionskoeffizienten durch alle Wertereihen für A nicht beeinflussen, wenn Sättigung und Konstanz des Produktes A vorgesehen sind. Ebenso wird er nicht beeinflusst werden, wenn A die Form A-B annimmt, z. B. ein einfaches Ion, Molekel oder Hydrat, und A-C z. B. komplexes Ion oder komplexe Molekel wird. Alle die nach Zufügung von 6·5 Äquivalenten Salzsäure, mit denen man die Dissociation ausser Betracht gebracht zu haben annehmen kann, entstehenden Kurven liegen eingeschlossen zwischen zwei solchen Extremen und gehen so eng, wie man nur erwarten konnte, durch einen gemeinsamen Punkt. Der wirkliche Schnittpunkt liegt zwischen 525 und 515 $\mu\mu$. Der Verfasser vermag nicht zu sehen, worin diese Beweisführung hinken sollte, vorausgesetzt, dass die Lösungsmittel, hier Salzsäure und Wasser, in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind.

Bei der Untersuchung von Kobaltsulfat verursachte ein Zusatz von Zinksulfat eine Zunahme der Durchsichtigkeit. Es bestand der Verdacht auf eine kleine Fällung, wie er sich bei den Kobalt—Schwefelsäurelösungen bestätigt hatte. Der Gedanke kam, es könnte dies von der gesamten SO_4-Ionkonzentration herrühren, die den Sättigungswert für Kobaltsulfat überschritten hätte. Deshalb wurde die Konzentration unter dieser Grenze gehalten. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 unter $^1/_2\, ZnSO_4$ der Konzentration 4·742 zu finden. Zu erkennen ist eine Verminderung der Wirkung, doch ist eine Zunahme der Durchsichtigkeit noch zu erkennen. Da sich diese Wirkung über das ganze Spektrum hin er-

streckte (die Ablesungen für blau waren sicher ungenau und sind deshalb nicht aufgeführt) und sich nicht auf eine Farbe beschränkte, vermochte der Verfasser es nicht, den Gedanken an eine geringe Fällung fallen zu lassen. Das Zinksulfat wurde nun auf 0·114 Äquivalente vermindert und ein neuer Versuch angestellt. Bei dieser Konzentration ergab sich ein Resultat, das mit den bei Kobaltchlorid mit Salzzusatz gewonnenen Ergebnissen in Einklang stand. Jedoch ist dies Ergebnis viel weniger ausgeprägt. Immerhin war aber dieses zu erwarten gewesen, da die Änderungen des Kobaltsulfats beim Verdünnen viel geringere sind, als die des Chlorids. Es war nicht sonderlich schwierig, die Bildung eines Niederschlags in den Schwefelsäurelösungen zu beweisen. Durch Vergrössern der Säurekonzentration wurde die Niederschlagbildung bald so stark, dass man sich am Boden eines Becherglases davon überzeugen konnte. Noch eine andere Erscheinung verdient Erwähnung. Wenn man zu einer mässig konzentrierten wässerigen Lösung von Kobaltsulfat konzentrierte Schwefelsäure giesst, so bildet sich bald ein Niederschlag, der nach Zufügung weiterer Säure wieder in Lösung geht. Eine tiefrote Färbung ist charakteristisch für diese letztere Lösung. Der Verfasser hatte 70% seiner Beobachtungen an Beobachtungen dieser Mischung verschwendet, bis er das Nichtübereinstimmen von Beobachtungen dieser Art von Veränderungen verdünnter Kobaltlösungen feststellen konnte. Er hatte die Schwierigkeit in der oben erwähnten diffusen Strahlung suchen zu sollen gemeint, die er kleinen, in der Säure enthaltenen Luftbläschen zuschrieb, einer Schwierigkeit, die immer auftritt und die wirklichen Schwierigkeiten durch die auftretende Diffusion verdeckt. Selbst wenn er nur in ganz kleinen Mengen vorhanden war, verdunkelte der suspendierte Niederschlag das ganze Feld, doch besonders das Rot. Wenn man ihn fällte, so riss er einen beträchtlichen Teil der Lösung mit, so dass man eine anomal hohe Transmission erhielt. Wenn man ihn wieder auflöste, ergab er eine andere Farbe. Wenn man diese drei Faktoren zusammenfasst und dazu noch das vom wiederholten Hantieren mit den Rohren während der Versuche herrührende Schütteln derselben nimmt, so sind die Möglichkeiten für Widersprüche und Nichtstimmen deutlich. Die Schwierigkeit liess sich durch weiteres Verdünnen des Kobaltsulfats beheben. Die beim Zinksulfatgemisch verwandte Konzentration war etwa das Maximum, das mit 5%iger Schwefelsäure ohne Komplikation zusammenzubringen war. Für die stärkste Säure ist eine fünfmal so grosse Verdünnung erforderlich. Diese Feststellungen sollen nicht die Löslichkeitsgrenze für Kobaltsulfat in Schwefelsäure—Wassergemischen bedeuten,

sondern nur Grenzen ziehen, deren Einhaltung zur Übereinstimmung wiederholter Messungen nötig ist.

Die schliesslich sichergestellten Zahlen besitzen einiges Charakteristische mit denen für Kobaltchlorid in Salzsäure gemein. Zuerst drängt die Säure die Ionisation ganz oder teilweise zurück. Dann verursacht weiterer Säurezusatz eine ausgeprägte Veränderung des Absorptionsbildes und zeigt eine Verschiebung der Bande. Die schliesslich folgende Kurve entspricht deutlich einem in einem neuen Lösungsmittel gelösten Stoffe. Alle Kurven liegen zwischen den beiden Extremen. Doch lassen hier die Bedingungen keinen gemeinsamen Schnittpunkt zu. In Wasser hat der absorbierende Stoff den Hauptteil seiner Absorption im Grün, doch tritt ein kleineres Band im Rot auf mit geringem Abfall im Orange. In Schwefelsäure hat der Absorbent nur eine Bande. Sie ist intensiver als das Hauptband für wässerige Absorption, und in bezug auf dieses Band nach dem Gelb zu verschoben. Die Absorption verringert sich nach dem Rot hin so schnell, dass ihre Kurve bei etwa 625 $\mu\mu$ die Wasserabsorptionskurve in nahezu rechtem Winkel schneidet. Der gemeinsame Schnittpunkt ist nicht so gut ausgeprägt wie bei dem Kobaltchlorid. Die Kurven Nr. 10, 11, 12 und 13 schneiden die Tafel in einem Gebiet, wo ihr Abfall sehr steil ist, und sie fast einander decken. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen sollte ihr gemeinsamer Punkt bei den Schnitten mit 1·6 oder 1·7 liegen. Die zwei Punkte, die für Kurve 8 fehlen (siehe Tabelle 8) sind ernstlich nötig. Diese Kurve wird sich mit 7 und mit 10, 11, 12 und 13 schneiden. Dieser Punkt würde dann beträchtlich höher zu liegen kommen, als ein Schnitt mit einer Kurve ohne Ionisation in wässeriger Lösung. Naturgemäss würde diese letztere Kurve eher unter 1, als über 1 und 6 zu liegen haben. Wenn man den gemeinsamen Schnittpunkt so tief, wie Kurve 1 verlegt, so stellen die Kurven 7 und 8 keine fortschreitenden Änderungen von 1 nach 13 hin dar. In dieser Gegend ist Kurve 9 sehr unregelmässig. Weiter ist, obwohl ein mässig gut definierter Schnittplatz besteht, dieser nicht so gut bestimmt wie beim Chlorid, und die Komplexität lässt die Gegenwart einiger anderer Bestandteile vermuten. Die Zahlen weisen auch noch auf einen Schnittpunkt im blauen Ende des Spektrums hin, aber dieser ist, wenn er überhaupt besteht, nicht genügend gut definiert, um ihn genau verfolgen zu lassen.

Es scheinen Anzeichen für eine solche Wirkung in den Mischlösungen von Kupferbromid in Wasser und Alkohol und eventuell in einigen andern Gemischen aus Vaillants Untersuchungen[1]) zu be-

[1]) Loc. cit.

stehen. Seine spektroskopischen Messungen sind nicht ausreichend vollständig, um dies zu erweisen, doch machen sie es immerhin wahrscheinlich. So beobachtet er z. B. extreme Absorptionen in einem schmalen Teile des Spektrums an wässerigen und alkoholischen Lösungen und an Gemischen beider. Diese Mischungen ergaben zwischenliegende Werte, und hierher stammt seine Annahme, dass die Absorption von Mischungen durch das Verhältnis der Absorptionen der Salze in den beiden Lösungsmitteln bestimmt ist.

5. Zusammenfassung.

1. Die spektroskopische Untersuchung von Lösungen von Kupferchlorid, Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferacetat wurde für ausgedehntere Spektralgebiete und für sehr verschiedene Konzentrationen unternommen.

2. Es wurde eine spektroskopische Studie über Kobaltchlorid, Kobaltsulfat und Kobaltnitrat in konzentrierten und verdünnten Lösungen gegeben.

3. Ausser der üblichen Behandlungsweise wurden Salze und Säuren zum Zurückdrängen der Ionisation zugefügt.

4. Ostwalds Gesetz, dass verdünnte Lösungen, die ein gemeinsames gefärbtes Ion haben, gleiche Farbe besitzen, wurde bestätigt.

5. Das dynamische Massenwirkungsgesetz für Ionen wird klar bestätigt durch die Verminderung der Dissociation, die man durch Zusatz von Salzen und Säuren mit einem gemeinsamen Ion erzielt.

6. Es war kein Erweis für das Vorhandensein von Hydraten in Lösung zu entdecken, wo sich Wasser zur Molekel addiert, und das Ganze die Rolle einer neuen Molekel spielt. Ein Hydrat, das ein physikalisches Aggregat von Salz und Wasser nicht eine molekulare Verbindung darstellt, lässt sich möglicherweise durch sorgfältigen Vergleich der elektrolytischen Gefrierpunkts- und spektrophotometrischen Zahlen feststellen. Die letztern lassen sich nach der Methodik dieser Arbeit feststellen, bedürfen aber noch der Vervollständigung.

7. Ziemlich wahrscheinlich gemacht, aber weiterer Untersuchung bedürftig, ist das Vorhandensein komplexer Anionen des Kobalts in wässerigen und Säurelösungen von Kobaltchlorid, wobei Wasser wie Säure als Lösungsmittel wirken können. Die Erscheinungen beim Kupferchlorid scheinen denen des Kobaltchlorids zu ähneln, und eine befriedigende Erklärung der Änderungen des einen wird wahrscheinlich die Änderungen des andern und ähnlicher Lösungen decken.

8. Das Verhalten beim Zufügen starker Säuren zu Kobaltchlorid und Kobaltsulfat lässt einen Wechsel des Lösungsmittels vermuten. Der Charakter der Zahlen weist darauf hin, dass ein gelöster Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln, die in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, verteilt sei, ohne eine Annahme über die Phase des gelösten Stoffes nötig zu machen. Dieser Vorgang scheint beim Chlorid gut ausgeprägt zu sein, hat aber einige Komplikationen beim Sulfate.

9. Beim Wechsel des Lösungsmittels hat eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbande statt.

Brace Laboratory of Physics
University of Nebraska
January 1906.

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

V. Teil: Lösungsvermögen.

Von

P. Walden.

Nachdem wir in den vorausgeschickten Abhandlungen[1]) für eine ausgedehnte Schar von organischen Flüssigkeiten die dissociierende Kraft untersucht und deren Zusammenhang mit der Konstitution, den Dielektrizitätskonstanten, der innern Reibung u. a. eingehend beleuchtet haben, wenden wir uns nunmehr einem andern noch wenig geklärten Problem zu, nähmlich dem Zusammenhang zwischen dem Lösungsvermögen dieser Ionisierungsmittel und deren übrigen (chemischen und physikalischen) Eigenschaften. Wodurch wird die Löslichkeit eines gegebenen Körpers in verschiedenen Solvenzien bedingt?

Der Lösungsvorgang ist ein chemischer Vorgang, insofern er unter Wärmetönung, Änderung der Dichte, der Oberflächenspannung, innern Reibung, Refraktion, Rotation usw. stattfindet. Chemische Kräfte sind es, welche die Löslichkeit bestimmen: die Natur der Stoffe, bzw. die chemische Wahlverwandtschaft entscheidet, ob und welche Substanzen in einem gegebenen Solvens gelöst werden, ob und welche Solvenzien ein und dieselbe Substanz aufzulösen vermögen. Es gibt im allgemeinen keine indifferenten Lösungsmittel und keine indifferenten löslichen Stoffe[2]).

Die chemischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Lösungsgenossen können alle Abstufungen repräsentieren: beginnend mit den tiefgehenden Reaktionen, unter Bildung neuer fester, flüssiger oder gasförmiger Produkte, — und abschliessend mit dem Auftreten von Gemischen, deren Eigenschaften praktisch dem additiven Schema sich einfügen oder nur unwesentlich von demselben differieren. Neben der

---

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **46**, 103 (1903); **54**, 129 (1906); **55**, 207. 281 (1906).

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 402 (1905).

Natur der Stoffe und ihren Mengen spielen Temperatur und Zeit eine sichtbare Rolle.

Schon vor hundert Jahren sprach Berthollet solche Ansichten (Essai de Statique chimique, 1803) aus: „Die Auflösung ist . . . die Wirkung der Kraft, welche den Widerstand der Kohäsionskraft und der Ungleichheit am spezifischen Gewicht zu überwinden vermag.“ Betrachtet man die mancherlei Wirkungen, die aus dem Widerstreit der Kohäsionskraft und der Auflösungskraft entspringen können, so sieht man, dass „der Unterschied, den einige Physiker zwischen der chemischen Verwandtschaft und dem physischen Anhängen haben machen wollen, ohne allen Grund ist; im Gegenteile haben die Wirkungen, welche man dem letzten hat zuschreiben wollen, mit denen, welche von der Verwandtschaft herrühren, einerlei Ursache und unterscheiden sich von ihnen bloss durch die Stärke der wechselseitigen Wirksamkeit, im Vergleiche gegen den entgegenstehenden Widerstand“.

Nach Mitscherlich (Lehrbuch der Chemie, 1831) haben Auflösung und Kapillarität dieselbe Ursache; die Auflöslichkeit der festen Körper in Flüssigkeiten beruht auf einer Anziehung der einzelnen Teile der Flüssigkeiten zu denen des festen Körpers. Poggendorff (Handwörterbuch der Chemie (1837), I. Band) sagt: . . . „es ist kein Grund vorhanden, die Auflösung bloss als eine mechanische Verbreitung des einen Stoffes in dem andern anzusehen. Beweis dafür liefert unter andern die wohlbekannte und für die ganze Chemie so wesentliche Tatsache, dass man nicht unterschiedlos jeden Körper in jeder Flüssigkeit auflösen kann, . . . dass vielmehr die Auflöslichkeit eines Körpers in einem andern zu oberst von denjenigen Kräften abhängt, welche man mit dem unbestimmten Kollektivnamen chemische Verwandtschaft bezeichnet und als das Ursächliche der nach festen Verhältnissen gebildeten Verbindungen ansieht.“

Dreissig Jahre später treffen wir bei H. Kopp (1863) folgende Anschauungen über die Lösung. Chemische Verwandtschaft ist „die Kraft, vermöge welcher ungleichartige Körper zu einem gleichartigen Ganzen verbunden und in dieser Verbindung zusammengehalten werden“. Auf der chemischen Verwandtschaft beruht nun „die Bildung und das Bestehen der chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen und nach veränderlichen Verhältnissen; eine Annahme verschiedener Kräfte für beide Arten von Verbindungen lässt sich nicht begründen“ . . . „Die Lösung eines Salzes in Wasser ist eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, wenngleich zur Lösung einer gewissen Menge des Salzes eine gewisse Menge Wasser erforderlich ist . . .“ „Wir können eine

konzentrierte wässerige Lösung als eine weniger feste oder lose chemische Verbindung des Wassers mit dem starren Körper ansehen, welche allerdings auf sehr schwacher chemischer Verwandtschaft beruht, da sie so leicht aufgehoben wird, und da die quantitativen Verhältnisse leicht geändert werden."

Diese Ansichten über den Lösungsvorgang und die Lösungen erhielten sich auch weitere Jahrzehnte hindurch. So begegnen wir 1885 in der „theoretischen Chemie" von Horstmann, d. h. in der Neubearbeitung des gleichlautenden Werkes von Kopp, fast denselben Anschauungen, wie sie Kopp 1863 präzisiert hatte. Waren sie bisher die herrschenden gewesen, so vollzog sich im Jahre 1887 ein jäher Wechsel in dieser Beziehung: die osmotische Lösungstheorie von van 't Hoff und die elektrolytische Dissociationstheorie von Arrhenius traten auf den Plan und übernahmen die führende Rolle nicht allein wegen ihrer Originalität, sondern wegen der klaren und bestimmten Form, in welche beide Theorien gebracht waren, und welche eine quantitative Prüfung zuliessen: diese Prüfungsarbeiten und die glänzenden Bestätigungen, sowie die umfangreichen Anwendungen beider kühnen Theorien haben ja der modernen physikalischen Chemie ihren bleibenden Stempel aufgedrückt. Dazu kamen noch zahlreiche Missverständnisse, — und die Betrachtung des Lösungsvorganges als eines chemischen Phänomens, sowie die Annahme von losen Verbindungen zwischen lösendem und gelöstem Stoff in der Lösung gerieten vollkommen in Misskredit. — Wohl hatte van 't Hoff seine physikalische Lösungstheorie ausdrücklich für die äusserst verdünnten Lösungen aufgebaut: die spezifischen Affinitäten des gelösten Stoffes kommen bei diesen Konzentrationen praktisch nicht mehr zur Geltung, und die obigen Kriterien für den Chemismus zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel treffen daher garnicht zu; — ihrerseits ging aber die chemische Theorie der Lösungen gerade von den höchsten Konzentrationen aus, für welche ja jene Abweichungen vom additiven Schema augenscheinlich und längst bekannt waren!

Gegenwärtig vollzieht sich ein eigenartiges Schauspiel. Die physikalische Lösungstheorie selbst hat die Methoden und Probleme geschaffen, durch welche wir zu Tatsachen gelangt sind, die nun unter Zuhilfenahme jener alten chemischen Lösungstheorie gedeutet werden. Auf dem Gebiete der konzentrierten Lösungen haben beide Theorien ein gemeinsames und fruchtbares Arbeitsfeld gefunden. Neben Mendelejeff, welcher seine „Hydrattheorie" seit Jahrzehnten mit stets neuen Argumenten verteidigt hat, nennen wir aus der jüngsten Zeit nur Abegg,

Biltz, Hantzsch, Jones, um zugleich die verschiedenen Problemgruppen zu charakterisieren, welche zu einer chemischen Auffassung des Lösungsvorganges hinübergeleitet haben[1]).

Wenn wir daher von der plausiblen und schon seit so langer Zeit gepflegten Ansicht ausgehen, dass die Auflösung vornehmlich ein chemischer Vorgang ist, wobei die beiden Lösungsgenossen eine relativ grosse Stabilität besitzen, so gelangen wir zu der weitern Frage nach den nähern Ursachen und dem Wesen dieser chemischen Wechselwirkung. Gehen wir zuerst auf das Wesen dieser chemischen Wechselwirkung ein.

Die chemischen Prozesse, welche beim Lösen stattfinden und sowohl den gelösten Stoff, als auch das Lösungsmittel berühren, können wesentlich in folgenden bestehen:

a. in einer Depolymerisation der Molekeln,

b. in einer elektrolytischen Dissociation (Ionenspaltung),

c. in einer Association der gelösten und lösenden (polymeren und depolymerisierten) Molekeln, bzw. Ionen.

Polymerie. Die Polymerie muss als eine weitverbreitete Eigenschaft der Stoffe bezeichnet werden, eine Eigenschaft, die für alle drei Aggregatzustände gilt und in der Reihenfolge fest → flüssig → gasförmig abnimmt. Entgegen der geltenden Ansicht, sind die mannigfaltigsten Körperklassen, anorganische wie organische Verbindungen, als mehr oder weniger polymerisiert anzusehen. Es sei an die bekannten Beispiele unter den chemischen Elementen (S_8, P_4, As_4, C_x usw.) erinnert, die sogar in Dampfform hochassociierte Molekeln repräsentieren; polymere gasförmige Molekeln treffen wir bei den anorganischen Anhydriden [As_4O_6, $(SO_3)_2$, $(P_2O_5)_2$ u. a.] und Metallchloriden [$(FeCl_3)_2$, $(AlCl_3)_2$ usw.] an. Die Methoden der modernen physikalischen Chemie führen auf andern Wegen zu dem gleichen Schluss. Für den flüssigen Zustand hat die Methode von Eötvös-Ramsay-Shields[2]) an der Hand der Oberflächenspannung ein sehr wertvolles Material geliefert. Hiernach erwies sich die Schwefelsäuremolekel = $(H_2SO_4)_{32}$, die Salpetersäure = $(HNO_3)_2$, Brom = Br_2 bis Br_3, das Wasser = $(H_2O)_4$; ebenfalls stark polymerisiert sind die organischen Flüssigkeiten, z. B. die Alkohole: $(CH_3OH)_{3\cdot43}$, $(C_2H_5OH)_{2\cdot7}$ usw., Glykol $(CH_2OH.CH_2OH)_{2\cdot9}$; die Säuren: $(HCOOH)_{3\cdot6}$, $(CH_3COOH)_{3\cdot6}$ usw.; Ketone: $(CH_3COCH_3)_{1\cdot3}$;

[1]) Vgl. auch Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 394 ff. (1905); Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **55**, 321 (1906).

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893); siehe auch Journ. Chem. Soc. **63**, 1099; **65**, 167.

Nitrile: $(CH_3CN)_{1\cdot7}$, $(C_2H_5CN)_{1\cdot5}$; Nitrokörper: $(C_2H_5NO_2)_{1\cdot5}$. Nach derselben Methode erwiesen sich anorganische Salze[1]) beim Schmelzpunkt als weitgehend polymer, z. B. $(KNO_3)_{10}$, $(NaNO_3)_{10}$.

Auf andern Grundlagen beruht die Methode von J. Traube[2]), welcher die festen Substanzen als bimolekular auffasst.

Schliesslich zitieren wir die Methode von Longinescu[3]); auch nach diesem Verfahren gelangt man zu einem hohen Polymeriegrad der festen und flüssigen homogenen Verbindungen. Wir erwähnen nur, dass die Salze der Halogenwasserstoffsäuren MeX und $MeXO_3$, die Nitrate $MeNO_3$, Phosphate usw. einen Associationsfaktor = 5—50 aufweisen, also mit den aus der Oberflächenspannung abgeleiteten Daten genügend übereinstimmen.

Dass die verschiedenen — anorganischen und organischen — Solvenzien aus starkassociierten Molekeln bestehen, lässt sich auch an der Hand der Siedepunkte der reinen Flüssigkeiten zeigen. Greifen wir einige charakteristische Typen heraus.

Als monomolekular können die Alkylsulfide und Alkyläther angesehen werden:

$$\left.\begin{array}{ll} {CH_3 \atop CH_3}>S, \ldots & {CH_3 \atop CH_3}>O \\ \text{Sdpkt. } 37^0 & -23^0 \end{array}\right\} \Delta = 60^0,$$

$$\left.\begin{array}{ll} {C_2H_5 \atop C_2H_5}>S, \ldots & {C_2H_5 \atop C_2H_5}>O \\ \text{Sdpkt. } 93^0 & 34{\cdot}6^0 \end{array}\right\} \Delta = 58{\cdot}4^0.$$

Es sieden also die S-Verbindungen im Mittel um 59° höher als die korrespondierenden O-Verbindungen.

Nun siedet der monomolekulare[4]) Schwefelwasserstoff H_2S bei -61^0; demnach muss die monomolekulare Substanz H_2O um 59° niedriger sieden, also bei $-(61+59) = \mathbf{-120^0}$! Da nun Wasser bei $+100^0$ siedet, so muss es faktisch bei gewöhnlicher Temperatur sehr weitgehend associierte Molekeln bilden.

Praktisch nichtassociiert ist Methylsulfhydrat, CH_3SH, sowie Äthylsulfhydrat, C_2H_5SH; diese Körper sieden: CH_3SH bei $+6^0$ und C_2H_5SH bei $+36^0$. Die entsprechenden Sauerstoffverbindungen sollten — falls sie ebenfalls nicht associiert sind — um je 59° niedriger sieden, also:

CH_3OH bei $(+6-59) = -53^0$, statt dessen ist der Siedepunkt des Methylalkohols $+67^0$;

[1]) Bottomley, Journ. Chem. Soc. **83**, 1424 (1903). Vgl. auch Motylewski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 410 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 130, 1081 (1898); siehe auch: Über den Raum der Atome. 1899.

[3]) Journ. Chim. Phys. **1**, 398 (1903).

[4]) Vergl. McIntosh und Steele, Diese Zeitschr. **55**, 146 (1906).

und C_2H_5OH bei (36—59) = —23°, praktisch ist für Äthylalkohol der Siedepunkt +78°.

Beide Alkohole sind daher aus polymeren Molekeln zusammengesetzt; ferner ergibt sich, dass der Associationsgrad und damit proportional die Differenz zwischen den berechneten und dem praktischen Siedepunkt um so kleiner werden, je mehr wir in der homologen Reihe $HOH \rightarrow CH_3OH \rightarrow C_2H_5OH$ aufsteigen.

Thioglykol, $\begin{matrix} CH_2SH \\ | \\ CH_2SH \end{matrix}$, siedet bei 146°; die korrespondierende O-Verbindung müsste nun bei (146 — 2.59) = 28° sieden: statt dessen liegt der Siedepunkt des Äthylenglykols, $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$, bei 198°, d. h. diese aus associierten Molekeln gebildete Flüssigkeit siedet um 170° höher. — Es sei noch an die Elemente selbst, den Sauerstoff und Schwefel, erinnert, um zu illustrieren, dass und wie der Associationsgrad den Siedepunkt beeinflusst: O_2 siedet bei —183°, Schwefel S_8 hingegen bei +450°, statt ca. —65° für S_2.

In gleicher Weise lässt sich für die Cyanverbindungen die grosse Association nachweisen. Als wenig associiert nehmen wir Chlor, Cyan, Chlorwasserstoff[1]) und Chlormethyl an; diese Körper sieden:

Cl_2 bei —33·6°, $(CN)_2$ bei —20·7° } Die Differenz zwischen Chlor- und Cyanverbindungen ist also Δ = 12·9°.

Nun siedet HCl bei —83·7°, also um 50° niedriger als die Verbindung $Cl.Cl$; demnach sollte die monomolekulare Wasserstoffcyanverbindung HCN sieden bei ca. —(20·7 + 50) = —70·7°. Dem entgegen siedet Cyanwasserstoff bei +26°, besteht also aus stark associierten Molekeln, etwa $(HCN)_{2-3}$.

Chlormethyl, CH_3Cl, siedet bei —23·7°; der Ersatz von einem Chloratom durch das Methylradikal steigert also den Siedepunkt um 10°. Hiernach sollte die korrespondierende Cyanverbindung Methylcyanid, CH_3CN, bei —(20·7 — 10) = —10·7° sieden; dieser Körper siedet aber bei +81°, ist also ebenfalls erheblich associiert, etwa $(CH_3CN)_{1·5-2·5}$.

Übertragen wir diese Betrachtungsweise auch auf die guten Elektrolyte, d. h. die binären und ternären Metallsalze, so lässt sich zeigen, dass diese gerade aus den am höchsten polymerisierten Molekeln bestehen. Zu diesem Behufe stellen wir die korrespondierenden Chlor- und Methylverbindungen einander gegenüber.

Es sieden z. B.:

[1]) Nach McIntosh und Steele, loc. cit., ist flüssiger Chlorwasserstoff associiert = $(HCl)_{1·5}$.

$CH_3.Cl$ bei $-23.7°$, $CH_3.CH_3$ bei $-89.5°$ $\Big\}\ \Delta = 66°$ $C_6H_5CH_2.Cl$ bei $176°$, $C_6H_5CH_2.CH_3$ bei $134°$ $\Big\}\ \Delta = 42°$

$O<^{Cl}_{Cl}$ bei $+20°$, $O<^{CH_3}_{CH_3}$ bei $-23°$ $\Big\}\ \Delta = 43°$.

Die entsprechende Chlorverbindung siedet um 42—66° höher, als die korrespondierende nichtassociierte Methylverbindung.

Nun liegt der Siedepunkt, beispielshalber, des Zinkmethyls, $Zn<^{CH_3}_{CH_3}$, bei +46°, demnach sollte nichtassociiertes Zinkchlorid, $ZnCl_2$, bei ca. (46 + 60) = ca. 106° sieden, jedoch siedet dieses Salz bei 732°, muss also weitgehend associiert sein. Viel weniger associiert ist $HgCl_2$ mit dem Siedepunkt 307°, da seine Methylverbindung, $Hg(CH_3)_2$, bei ca. 96° siedet. Aus denselben Erscheinungen heraus lässt sich auf die sehr hohe Polymerie des Kalium- und Natriumchlorids schliessen, welche bei Temperaturen um 1000° verdampfen, — dagegen sind die Alkylverbindungen dieser Metalle flüchtig. Auch Longinescu fand nach seiner Methode für KCl und $NaCl$ in festem Zustand den Associationsfaktor sehr hoch, und zwar = 50.

Doch nicht allein die homogenen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffe weisen einen hohen Associationsgrad auf: die associierten Molekeln bleiben auch in der Lösung erhalten. Dies lässt sich beim Durchmustern der nach den osmotischen Methoden gewonnenen Daten erkennen. Ich führe folgende Lösungsmittel an, in denen durch die Siede- oder Gefrierpunktsmethode die Existenz polymerisierter Molekeln von gelösten Salzen, Säuren und Halogenverbindungen nachgewiesen worden ist: flüssiges Ammoniak[1]), flüssiges Schwefeldioxyd[2]), Antimontrichlorid und -tribromid[3]), Arsenbromid[4]), Ameisensäure[5]) Essigsäure[6]), Aceton[7]), Propylalkohol[8]), Amylalkohol[9]), Pyridin[10]), Chloroform[11]) u. a.

[1]) Franklin u. Kraus, Am. Chem. Journ. **20**, 836 (1899).

[2]) Walden u. Centnerszwer, Bull. Ac. des Scienc. de St. Petersbourg 1901; Diese Zeitschr. **39**, 513 (1902).

[3]) Tolloczko, Bull. Ac. des Scienc. de Cracovie, 1901.

[4]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 373 (1902).

[5]) Zanninovich-Tessarin, Diese Zeitschr. **19**, 251 (1896); Gazz. chim. Ital. **26**, I, 311 (1896).

[6]) Zanninovich-Tessarin, loc. cit.; Ley, Diese Zeitschr. **22**, 82 (1897); Jones u. Murray, Amer. Chem. Journ. **30**, 193 (1903).

[7]) Jones, Amer. Chem. Journ. **27**, 16 (1902); Ley, loc. cit.

[8]) Schlamp, Diese Zeitschr. **14**, 279 (1894).

[9]) Andrews u. Ende, Diese Zeitschr. **17**, 144 (1895).

[10]) Walden u. Centnerszwer, Diese Zeitschr. **55**, 321 (1906).

[11]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1045 (1905).

Ionenspaltung. Eine Spaltung der Körper in Ionen findet für alle drei Aggregatzustände statt; wir konstatieren die elektrolytische Leitfähigkeit sowohl an festen, als auch an flüssigen und gasförmigen Substanzen. Zu der Klasse der Elektrolyte rechnen wir in erster Reihe die gelösten Salze und deren Komponenten, die Säuren und Basen. Damit sind jedoch die Kategorien nicht erschöpft; von mir[1]) ist schon vor längerer Zeit gezeigt worden, dass es eine Schar von Stoffen gibt, welche — trotzdem sie nicht zu normalen Elektrolyten gehören — doch mehr oder weniger gutleitende Lösungen zu liefern imstande sind. Diese „abnormen Elektrolyte“ sind: Halogene, deren Verbindungen mit Metalloiden, Säurechloride und -bromide, Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe usw.

Mitbestimmend ist hierbei die spezifische Natur des Lösungsmittels. Und wie man allgemein sagen kann, dass jeder Körper zur Ionenspaltung befähigt ist, so kann man auch behaupten und zeigen, dass jedes Lösungsmittel eine Ionisierung bewirken kann. Nicht allein die gelösten Substanzen sind es, die einer elektrolytischen Dissociation sich unterwerfen, zwar tun sie es in weit höherm Grade, — auch die reinen homogenen Lösungsmittel selbst zeigen eine Ionenspaltung. Ein solches Verhalten wird ohne weiteres verständlich, wenn wir — unter Berücksichtigung der Polymerie — das reine Solvens als eine Lösung[2]) betrachten, in welcher neben polymerisierten auch depolymerisierte und labile Molekeln vorhanden sind. Solche an sich polymere (associierte) Solvenzien weisen alsdann eine oft weitgehende „Autoionisation“[3]) auf und sind, im Zusammenhange damit, auch gute Ionisierungsmittel für gelöste Elektrolyte, wie z. B. Formamid, Salpetersäure, Schwefelsäure, Antimontrichlorid.

Dass auch die isolierenden Solvenzien, welche allgemein keinerlei stromleitende Lösungen zu liefern scheinen, bei geeigneter Wahl des zu lösenden Körpers eine messbare, oft recht erhebliche Leitfähigkeit aufweisen, ist aus den Messungen von W. Plotnikow[4]) ersichtlich; es seien diese Lösungsmittel genannt: flüssiges Brom, Äthylbromid, Chloroform, Benzol. Insbesondere müssen hier die Untersuchungen von Steele, Mc Intosh und Archibald[5]) namhaft gemacht werden,

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 385 (1903).

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 405 (1905).

[3]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902); Diese Zeitschr. **46**, 103, 165 (1903).

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 466 (1902); **35**, 809 (1903); **37**, 318, 875 (1905); Diese Zeitschr. **48**, 233 (1904).

[5]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1082. 1098 (1904); s. a. Diese Zeitschr. **55**, 129 (1906).

welche die flüssigen Halogenwasserstoffe (*HCl*, *HBr*, *HJ*) und Schwefelwasserstoff (H_2S) als Lösungsmittel für organische „Nichtelektrolyte“ benutzten und trotzdem eine Leitfähigkeit konstatieren konnten. Meine eigenen, vor längerer Zeit ausgeführten und noch nicht publizierten Messungen an Chlorkohlenwasserstoffen als Solvenzien haben ebenfalls dargetan, dass man auch für binäre Salze eine Ionisation nachweisen kann.

Association, bzw. Molekularverbindungen. Die Association der Molekeln, bzw. Ionen des gelösten Stoffes mit den Molekeln des Lösungsmittels ist eine ebenso allgemeine Eigenschaft, wie die Polymerisation und elektrolytische Dissociation. Ein kurze Übersicht wird das Gesagte belegen. Kristallinische oder isolierbare Molekularverbindungen mit anorganischen Salzen liefern z. B. folgende Solvenzien:

Wasser, H_2O, und die Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol usw.);
Ammoniak, NH_3, und Amine, Anilin, Chinolin, Pyridin, Piperidin und ähnliche, sowie Amide;
Schwefeldioxyd, SO_2, und andere anorganische Anhydride, Schwefelkohlenstoff, CS_2;
Aldehyde der Fett- und aromatischen Reihe;
Säuren, z. B. $HCOOH$, CH_3COOH [C_6H_5COOH, $H_4Fe(CN)_6$, $H_3Co(CN)_6$, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3] usw.;
Ester und Äther, z. B. substituierte Essigsäureester, Äthyläther;
Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Naphtalin;
Nitrokohlenwasserstoffe, z. B. Nitrobenzol;
Ketone, z. B. Aceton, Acetylaceton, Benzophenon;
Nitrile, z. B. Cyanwasserstoff, Acetonitril.

Es sind somit die verschiedenartigsten Körperklassen vertreten; alle diese Solvenzien sind befähigt, mit den Molekeln des in ihnen gelösten Körpers zusammenzutreten und feste, ausserhalb der Lösung mehr oder weniger beständige Hydrate, Ammoniakate, Alkoholate, Ätherate, Benzolate, Acetonate usw. zu bilden.

Solche „Molekularverbindungen“ existieren aber nicht allein in freiem Zustande, sondern auch in Lösung. Erstens sind z. B. gewisse Hydrate und Ammoniakate in nichtwässerigen Solvenzien beständig, und Ammoniakate, Verbindungen mit aromatischen Basen, mit Schwefeldioxyd u. a. können in wässeriger Lösung existieren. Zweitens können aber die Lösungen selbst als „Molekularverbindungen“, als mehr oder weniger labile Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Solvens betrachtet werden[1]). Diese Betrachtungsweise ist — wie oben bereits

[1]) Vgl. Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 330 (1904).

berichtet worden — seit langer Zeit im Gebrauch und entspricht offenbar dem chemischen Gefühl. Im Laufe der Jahrzehnte wechselten nur die Vorstellungen über die Anzahl der gebundenen Molekeln des Solvens, über die Stabilität dieser Verbindungen, sowie über die Möglichkeit eines Nachweises derselben in der Lösung. Heutzutage sind gerade die Hilfsmittel der modernen physikalischen Chemie berufen gewesen, die von der modernen Lösungstheorie anfänglich zurückgewiesenen Anschauungen über solche „Hydrate" und dergleichen Molekularverbindungen neu zu beleben und zu stützen. Es seien nur vereinzelte Daten und Namen hier in Erinnerung gebracht, wobei gleichzeitig betont wird, dass auch die Ionen mit den Molekeln des Lösungsmittels analoge, mehr oder weniger labile Associationsprodukte bilden können: Salzhydrate[1]) und hydratisierte Ionen[2]) (Kohlrausch, Biltz, Hantzsch, insbesondere Jones) — Ammoniakate und Ionenkomplexe mit Ammoniak (Abegg, Bodländer, Gaus u. a.), Verbindungen von Salzen und Ionen mit Schwefeldioxyd, sowohl in Wasser, als auch in Schwefeldioxyd (Walden und Centnerszwer, Fox), Pyridinverbindungen in Pyridin (Walden und Centnerszwer), Alkoholate (Jones), Amidate (Bruni) usw.

Nachdem wir dieserart das Wesen der chemischen Wechselwirkung zwischen dem gelösten und lösenden Stoff diskutiert haben, wollen wir noch kurz auf die Ursachen eingehen, die einem solchen Chemismus zugrunde liegen.

Durchmustern wir die oben angeführten Körperklassen, welche erstens einen grossen Polymeriegrad, bzw. Associationsfaktor, und zweitens eine grosse Tendenz haben, mit den Molekeln eines andern Körpers zu „Molekularverbindungen" zusammenzutreten, so finden wir hier wie dort übereinstimmend die Körper mit Hydroxylgruppen (Wasser, Alkohole), Carboxylgruppen, Amidogruppen, Cyanradikalen (Cyanwasserstoff, Nitrile), Nitrogruppen (Nitrokörper, Salpetersäure), Sulfogruppen (Schwefelsäure). Es sind dies Verbindungen, die die Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten. Nun liegt es nahe, in der Eigenart gerade dieser Elemente, in ihren Valenzeigenschaften die Ursache für das charakteristische Verhalten der genannten Körperklassen zu suchen. Wir haben Elemente vor uns, welche polyvalent auftreten können; die Affinität der möglichen Valenzen ist aber bei ein und demselben Element nicht gleich stark wirksam. So ist das Sauerstoffatom gewöhn-

[1]) Vgl. auch Baur, Von den Hydraten in wässeriger Lösung (Sammlung der Ahrensschen Vorträge. 8. 1903). — Jones, Diese Zeitschr. **55,** 385 (1906).

[2]) Vgl. die Literatur: Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30,** 182, 241 (1902); Diese Zeitschr. **42,** 432 (1903), sowie [1]).

lich zweiwertig, und dieser Hauptvalenzstufe entsprechen gewöhnlich die normalen, also stabilsten Sauerstoffverbindungen. Unter anders gewählten Bedingungen betätigen sich aber auch die weitern latenten Valenzen des Sauerstoffatoms, und das Element tritt als vier- und mehrwertig[1]) auf. Diese Valenzen zeichnen sich durch eine geringere Affinität aus, und die gebildete „Molekularverbindung" unterliegt relativ leicht einem Zerfall in die stabilern Bestandteile[2]). In gleicher Weise tritt das Stickstoffatom dreiwertig, dann aber auch fünfwertig auf, und der Schwefel kann sowohl zwei-, als auch vier- und sechswertig wirken. Ob und in welchem Umfang diese latenten Valenzen ihrerseits in Wirkung treten, hängt nicht allein von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck), sondern auch von den bereits zur Absättigung der Hauptvalenzen dienenden Elementen, sowie von der Natur der für die Betätigung der Nebenvalenzen in Betracht kommenden Elemente ab. Es werden demnach die Molekularverbindungen vorherrschend unter solchen Körpern auftreten, die — jeder für sich — Elemente mit disponiblen Valenzkräften aufweisen. So finden wir denn, dass die genannten Solvenzien namentlich mit den Halogenverbindungen sich associieren: und die Halogene treten bekanntlich als ein-, drei-, fünf- und siebenwertige Elemente in Aktion.

Nachdem wir bisher die beim Lösungsvorgang möglichen chemischen Prozesse allgemein diskutiert, also die Frage zu klären versucht haben: „Was geschieht beim Lösen"? wollen wir nunmehr die weitere Frage beleuchten: „Wovon hängt der Grad der Löslichkeit verschiedener Stoffe ab"? Daran schliesst sich die Frage: „Mit welchen Eigenschaften hängt das Lösungsvermögen verschiedener Solvenzien zusammen?" Als bevorzugtes Lösungsmittel, weil zugleich im Vordergrunde stehendes Ionisierungsmittel, hat von jeher das Wasser gedient. Von unserm Gesichtspunkte aus kommt also für dieses Solvens nur die Frage in Betracht: Wovon hängt die Löslichkeit verschiedener Stoffe in Wasser ab?

Von Abegg und Bodländer[3]) ist zuerst auf den Zusammenhang hingewiesen worden, welcher zwischen Elektroaffinität (Ionisierungstendenz) der Salze und ihrer Löslichkeit in Wasser besteht: „In einer Reihe von Salzen, die einen Bestandteil gemeinsam haben, z. B.

[1]) Vergl. Walker, Journ. Chem. Soc. **85,** 1082 (1904), sowie McIntosh und Archibald, Journ. Chem. Soc. **85,** 1098 (1904). — Schmidt, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Berlin 1904.

[2]) Vgl. Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39,** 330 (1904), woselbst auch die sonstige Literatur zitiert ist.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20,** 457 (1899); Immerwahr, Zeitschr. f. Elektrochem. **7,** 477 (1901).

in der Reihe der Chloride oder der Salze eines Metalls mit verschiedenen Säuren, wird die Löslichkeit um so mehr zunehmen, je grösser die Tendenz des variierenden Bestandteils zur Ionisierung ist." Diese Beziehung trifft für zahlreiche Fälle zu; so wächst z. B. die Löslichkeit in der Reihe: $NaCl < KCl < RbCl < CsCl$, bzw. in der Reihe: $MeCl < MeBr < MeJ$, und parallel nimmt auch die Ionisierungstendenz zu. —

Die Regel ist jedoch nicht allgemein gültig. Solches erscheint auch verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass die Ionisierung nur einen Teil der beim Lösen stattfindenden Vorgänge betrifft. Gleichzeitig müssen wir daher auch die andern Phänomene mit berücksichtigen. Mit andern Worten, es kommt auch auf die latenten Valenzen, d. h. den Polymeriegrad x der zu lösenden Körper an, bzw. die Fähigkeit der letztern und ihrer Ionen, mit dem Wasser zu mehr oder weniger labilen Molekularverbindungen zusammenzutreten: je ausgeprägter diese Eigenschaften, um so grösser die Löslichkeit des Salzes. Nun zeichnen sich gerade die anorganischen (binären) Salze durch einen grossen Associationsfaktor, eine grosse Ionisierungstendenz, eine ausgeprägte Fähigkeit zur Hydratbildung, sowie auch durch eine erhebliche Löslichkeit aus. Organische Nichtelektrolyte (aromatische Körper) dagegen sind meist nicht associiert und praktisch unlöslich, organische associierte Sauerstoffverbindungen (Alkohole, Ketone, Aldehyde u. a.) jedoch gut löslich. Wenn wir von dem Spezialfall des Wassers als Solvens zu dem ganz allgemeinen Problem übergehen, so kommen wir zu der Frage: mit welchen Eigenschaften hängt das Lösungsvermögen der verschiedenen Solvenzien zusammen?

Hier äussert sich die Rolle der Natur der Stoffe noch deutlicher auf das Zustandekommen der Lösungen. Abegg[1]) gelangt zu folgendem Resultat: „Es scheint eine Regel zu bestehen in dem Sinne, dass die Löslichkeit der Haloidverbindungen in organischen Lösungsmitteln mit abnehmender Elektroaffinität sowohl des positiven, wie negativen Bestandteils zunimmt. So sind die Alkalichloride mit abnehmendem Atomgewicht zunehmend löslich in Alkoholen und Äther, dasselbe ergibt der Vergleich durch die Horizontalreihen, da z. B. die Chloride von *Sn, As, Sb, Fe* im Gegensatz zu den Chloriden der stark elektroaffinen Metalle selbst in schwach dissociierenden Lösungsmitteln, wie Benzaldehyd, Äthylacetat und Nitrobenzol löslich sind." —

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 358 (1904).

Neben der Eigenart der aufzulösenden Körper tritt hier noch der spezifische Charakter jedes einzelnen Lösungsmittels als mitbestimmender Faktor auf. Je grösser der Associationsfaktor x des nichtwässerigen Solvens, also je grösser die Zahl der latenten Valenzen, um so befähigter dürfte im allgemeinen dieses Lösungsmittel zu chemischen Wechselwirkungen (zum Lösen) sein; je grösser seine Dielektrizitätskonstante ε, um so stärker wird es den gelösten Elektrolyten in Ionen spalten. Wir wollen demnach folgende Fälle für eine Lösung im chemischen Sinne konstruieren:

Erstens: Das Lösungsmittel A weist starke latente Valenzen auf (x ist gross), und ε ist gross, anderseits ist der aufzulösende Körper B ein starker Elektrolyt (Salz), — die Löslichkeit wird gross sein, wenn die Ionen und Molekeln von B mit den Molekeln von A sich associieren, zu „Molekularverbindungen" vereinigen können (z. B. Alkohole, Glykol, Formamid, Ameisensäure, Cyanwasserstoff, Bernsteinsäurenitril, welche die binären Salze auflösen).

Zweitens: A besitzt ein grosses x und ε, B dagegen ist praktisch ein Nichtelektrolyt, — die Löslichkeit wird erheblich sein, wenn die Molekeln von B sich mit A associieren können (B hat freie Valenzen); — Beispiele: dieselben Solvenzien, wie vorhin, und die verschiedenen organischen und anorganischen Halb- oder Nichtelektrolyte.

Drittens: A besitzt nur geringe latente Valenzen ($x =$ ca. 1 und ε ist klein), B ist ein Salz, — die Löslichkeit wird gering sein, B associiert sich wenig oder nicht mit A; Beispiele: Ester, Äther, Kohlenwasserstoffe im Verhalten zu anorganischen Salzen.

Viertens: A ist wie im dritten Fall, B ist ein Nichtelektrolyt oder Halbelektrolyt, verfügt aber über freie Valenzen, — die Löslichkeit kann erheblich sein, wenn B mit A lose Verbindungen geben kann; Beispiele sind: Kohlenwasserstoffe (deren Halogenderivate), Äther, Ester — Halogenverbindungen der Metalloide u. a.; die Molekularverbindungen können sich ionisieren. —

Das eben Gesagte können wir auch anders formulieren. Gehen wir von einem gegebenen Elektrolyten aus, so lässt sich hinsichtlich seiner Löslichkeit in verschiedenen organischen Ionisierungsmitteln als wahrscheinlich annehmen, dass sie um so grösser sein wird, je grösser der Associationsfaktor und die dissociierende Kraft des betreffenden Lösungsmittels sind.

Um diese Annahmen zu prüfen, sowie um überhaupt quantitative Angaben über das Lösungsvermögen der von mir durchforschten organischen Solvenzien zu beschaffen, wurden die nachfolgenden Messungen

angestellt. Dieser Zweck bestimmte zugleich auch die Methode der Arbeit. Im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten — ein gegebenes Lösungsmittel und viele aufzulösende Stoffe — wurden viele Lösungsmittel und ein bestimmter Elektrolyt auf seine Löslichkeit untersucht. Als solcher kam naturgemäss unser „Normalelektrolyt" Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, in Frage. Gelegentlich wurden noch die homologen Salze geprüft. Unsere Daten betreffen die Elektrolyte:

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, Tetraäthylammoniumbromid, $N(C_2H_5)_4Br$ und -chlorid, $N(C_2H_5)_4Cl$; —
Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, -bromid, $N(CH_3)_4Br$ und -chlorid, $N(CH_3)_4Cl$; —
Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$;
ferner: Kaliumjodid, KJ, parallel KBr und KCl;
Natriumjodid, NaJ;
Lithiumjodid, LiJ;
Rubidiumjodid, RbJ.

An Lösungsmitteln kamen im ganzen 23 Flüssigkeiten zur Anwendung; die dissociierende Kraft derselben war mit Hilfe des Tetraäthylammoniumjodids bereits ermittelt worden, — die Dielektrizitätskonstante erstreckte sich von $\varepsilon = 5{\cdot}85$ (Essigsäureester) bis zu $\varepsilon = 82$ (für Wasser); der Associationsfaktor schwankte zwischen $x = 1—4$.

Die Löslichkeit wurde für zwei verschiedene Temperaturen bestimmt, und zwar bei 0° (im schmelzenden Eis) und 25° (im Thermostaten).

Arbeitsmethode. Zwecks Vermeidung, bzw. Verringerung der Fehler wurde die Löslichkeit in verschiedener Weise ermittelt; hierbei variierten sowohl die Versuchsbedingungen, als auch die Zeitdauer und Titrationsart.

Methode A: Sättigung bei konstant gehaltener Temperatur. In dem mit einem Holzstopfen gut abschliessbaren Glaskölbchen wurde die erforderliche Menge (10—20 ccm) des Lösungsmittels mit einem erheblichen Überschuss des feingepulverten trockenen Salzes während mehrerer Stunden bei konstanter Temperatur im Thermostaten einer mässig schnellen Rotation unterworfen, — durch eine kleine Pipette mit Wattefilter wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und titriert.

Methode B: Übersättigungsverfahren. Das feingepulverte Salz wurde mit dem Lösungsmittel (ca. 15—25 ccm) bei höherer Temperatur, und zwar bei 40°, durch heftiges Schütteln während $^3/_4$—1 Stunde gesättigt, — im Kölbchen verblieb wiederum eine mehrere Millimeter

dicke Salzschicht. Sodann wurde das Kölbchen aus dem Wasserbade in den Thermostaten (25, bzw. 0°) gebracht und während 2 Stunden in schwankender Bewegung erhalten. Alsdann wurde das Schütteln eingestellt und das Kölbchen 17—18, bzw. mehr Stunden im Thermostaten belassen. Der feste Teil war kristallinisch geworden, wurde nun weiter durch 2 Stunden im Thermostaten geschüttelt, und jetzt erst schritt man zur Probenahme und Titration.

Methode C: Übersättigung. Es wurde wie bei B durch Sättigen bei 40° die Lösung hergestellt; die Kölbchen wurden alsdann in den Thermostaten übergeführt und hier während 2—3 Stunden geschüttelt. Die Proben wurden nach dieser Zeit entnommen und titriert. Wenn Stoffe mit negativem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit in Betracht kamen, so wurde erst unter 0° gesättigt, alsdann die Temperatur auf 0, bzw. 25° erhöht. —

Die Titration wurde nach dem Volhardschen Verfahren bewerkstelligt. Um dem Einwand zu begegnen, dass die Anwesenheit des organischen Lösungsmittels die Resultate der Titration beeinträchtigen könnte, wurde a. die abpipettierte Lösung direkt titiert, und b. die abpipettierte Lösung wurde erst durch Wasser ausgeschüttelt (falls das Lösungsmittel in Wasser praktisch unlöslich war), die wässerige Schicht getrennt und alsdann titriert. Die Resultate waren innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Fällen gleich.

Die Titration ergab unmittelbar die g-Menge des Salzes in 100 ccm der Lösung. Um diese Ergebnisse auch für andere Zwecke zu verwerten, wurde gleichzeitig das spezifische Gewicht jeder einzelnen Lösung ermittelt. Die Berechnung der Löslichkeit auf die Gewichte der Lösung, bzw. des Lösungsmittels ermöglichte sich daher ohne weiteres.

In den nachstehenden Tabellen werden wir daher die Löslichkeit wiedergeben mit Bezug sowohl auf das Volumen der Lösung, als auf das Gewicht derselben.

Es bedeuten:

M = Molekulargewicht (in Grammen) des aufzulösenden Salzes;

t = Versuchstemperatur (25°, bzw. 0°);

c = Konzentration der bei t^0 gesättigten Lösung, d. h. Gewichtsteile des Salzes, welche in 100 ccm dieser Lösung enthalten sind;

V = Anzahl Liter, welche bei der Sättigungstemperatur t ein Mol des Salzes gelöst enthalten;

d = spezifisches Gewicht der Lösung bei t^0, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur;

$p = \frac{c}{d}$ = Prozentgehalt der bei t^0 gesättigten Lösung, d. h. Gewichtsteile des Salzes, welche in 100 g dieser Lösung enthalten sind;

$M\text{-}L = \frac{(100 - p) . 257{\cdot}09}{p . M_L}$ = Anzahl Mole des Lösungsmittels (vom Mol.-Gew. = M_L), die zum Lösen von 1 Mol = 257·09 g $N(C_2H_5)_4J$ erforderlich sind.

Die Messungen sind während der Jahre 1904—1905 durchgeführt und durch Wiederholungen mit verschiedenen Präparaten kontrolliert worden. Meinen gelegentlichen Mitarbeitern, den Herren W. Fischer, C. Krause und G. Pohrt, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus. —

I. Kapitel. **Löslichkeit des Tetraäthylammoniumjodids.**

$N(C_2H_5)_4J = 257{\cdot}09.$

Methode	t	Versuchsdauer in Stunden	c	Mittelwert c	V in Litern	d_t	p	1 Mol Salz auf Mole Solvens
			Tabelle 1. Wasser, $H_2O = 18$.					
A	25°	21	36·26	36·33	0·707	—	—	—
„	„	21	36·39					
C	„	4	34·65	34·65	0·742	1·1021	31·44	31·2
A	0°	6	16·13	16·135	1·592	1·0406	15·50	77·8
„	„	9	16·14					
C	„	4	16·31	16·31	1·576	1·0470	15·58	—
			Tabelle 2. Methylalkohol, $CH_3OH = 32$.					
A	25°	4	10·56	10·56	2·435	—	—	—
„	„	24	10·56					
B	„	18	11·17	11·15	2·312	—	—	—
„	„	20	11·12					
C	„	6	10·40	10·40	2·472	0·8463	12·293	57·3
A	0°	3	4·39	4·30	5·98	—	—	—
„	„	3	4·20					
C	„	4	3·70	3·70	6·95	0·8326	4·444	120·2
			Tabelle 3. Äthylalkohol, $C_2H_5OH = 46$.					
A	25°	4	0·98	0·980	26·22	0·7844	1·249	441·5
„	„	24	0·979					
B	„	18	0·88	0·88	29·20	—	—	—
„	„	18	0·88					
A	0°	6	0·348	0·348	73·88	0·7928	0·439	1268
„	„	3	0·348					
B	„	7	0·298	0·298	86·54	—	—	—

Methode	t	Versuchsdauer in Stunden	c	Mittelwert c	V in Litern	d_t	p	1 Mol Salz auf Mole Solvens
			Tabelle 4. Glykol, $CH_2OH.CH_2OH = 62$.					
A	25°	18	7·63	7·63	3·368	1·0904	7·00	55·1
"	"	42	7·63					
B	"	20	7·51	7·48	3·437	—	—	—
"	"	> 20	7·45					
A	0°	3½	3·27	3·27	7·859	1·1039	2·97	135·8
"	"	5	3·27					
			Tabelle 5. Acetonitril[1]), $CH_3CN = 41$.					
C	25°	6	3·54	3·54	7·26	0·7972	4·44	135·0
"	"	20	3·04	3·04	8·457	0·7929	3·834	157·3
C	0°	4	2·24	2·24	11·48	0·8163	2·74	—
"	"	2	1·84	1·84	13·97	0·8118	2·266	270·7
			Tabelle 6. Propionitril, $CH_3CH_2CN = 55$.					
A	25°	5	1·02	1·01[1])	25·4	0·7830	1·29	357·5
"	"	18	1·00					
B	"	15	0·86	0·81[1])	31·74	—	—	—
C	"	2	0·76					
C	0°	7	0·618	0·618	41·6	0·8059	0·767	604·8
			Tabelle 7. Benzonitril, $C_6H_5CN = 103$.					
C	25°	5	0·43					
B	"	2½	0·48	0·467	55·03			
"	"	4	0·48	0·48				
"	"	4	0·48					
			Tabelle 8. Methylsulfocyanid, $CH_3SCN = 73$.					
A	25°	6	4·40	4·40	5·843	1·0828	4·06	83·2
			Tabelle 9. Äthylsulfocyanid (-rhodanid), $C_2H_5SCN = 87$.					
A	25°	6	0·475	0·475	54·12	1·0012	0·474	619·7
			Tabelle 10. Nitromethan, $CH_3NO_2 = 61$.					
A	25°	3	5·63					
"	"	6	5·72	5·61	4·58	1·1476	4·887	82·0
C	"	4	5·47					
B	"	> 18	6·26	6·27	4·10	—	—	—
"	"	> 18	6·29					
C	0°	2	3·37	3·59	7·16	1·1704	3·002	132·7
A	"	6	3·80			1·1613		
					i M.	1·1658		
			Tabelle 11. Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N-NO = 74$.					
A	25°	4	2·67	2·67	9·63	1·0059	9·57	127·4
"	"	7	2·66					

[1]) Das Lösungsvermögen des frisch über Phosphorpentoxyd destillierten Aceto- und Propionitrils ist geringer, als dasjenige eines gewöhnlich destillierten oder alten Präparats; die Eigenleitfähigkeit beider Nitrile nimmt hierbei zu, und statt farbloser Lösungen erhält man gelbgefärbte.

Methode	t	Versuchsdauer in Stunden	c	Mittelwert c	V in Litern	d_t	p	1 Mol Salz auf Mole Solvens
			Tabelle 12. Acetylaceton, $CH_3CO.CH_2COCH_3$.					
C	25°	4	0·268	0·268	95·8	—	—	—
			Tabelle 13. Furfurol, $C_4H_3O.COH = 96$.					
A	25°	18	5·29	5·33	4·823	1·1692	4·55	56·1
„	„	41	5·36					
„	0°	3	3·92	3·91	7·711	1·1738	3·33	91·6
„	„	6	3·90					
			Tabelle 14. Benzaldehyd, C_6H_5COH.					
B	25°	> 16	0·43	0·43	59·80	—	—	—
„	„	20	0·43					
„	„	30	0·43					
			Tabelle 15. Salicylaldehyd, $C_6H_4<{OH \atop COH}$.					
A	25°	19	16·89	(veränderlich)	(ca. 1·5)	—	—	—
„	„	21	17·30					
„	„	48	19·81 !					
			Tabelle 16. Anisaldehyd, $C_6H_4<{OCH_3 \atop COH} = 136$.					
B	25°	16	0·58	0·59	43·6	—	—	—
	„	20	0·59					
	„	30	0·60					
			Tabelle 17. Aceton, $CH_3COCH_3 = 58$.					
A	25°	6	0·254	0·249	103·3	—	—	—
„	„	9	0·254					
„	„	16½	0·251					
B	„	18	0·245					
„	„	24	0·240					
A	0°	6	0·174	0·174	147·7	0·7991	0·218	2031
„	„	10	0·174					
			Tabelle 18. Essigsäureäthylester, $CH_3COOC_2H_5$.					
B	25°	> 18	0·00026	0·00039	65920	—	—	—
„	„	> 18	0·00052					
			Tabelle 19. Salpetersäureäthylester, $C_2H_5ONO_2 = 91$.					
A	25°	24	0·060	0·062	415	1·0984	0·056	5014
„	„	3	0·064					
			Tabelle 20. Benzoylessigsäureäthylester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 = 192$.					
A	25°	19	0·320	0·321	80·90	1·1302	0·284	474·8
„	„	18	0·321					
			Tabelle 21. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2 = 132$.					
A	25°	20	0·040	0·040	642·7	1·1335	0·035	—
C	„	4	0·039					

Methode	t	Versuchsdauer in Stunden	c	Mittelwert c	V in Litern	d_t	p	1 Mol Salz auf Mole Solvens
Tabelle 22.	Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3 = 99$.							
A	25°	3	2·79	2·825	9·10	—	—	—
„	„	24	2·86					
„	0°	7	1·80	1·82	14·13	1·1341	1·605	159·3
„	„	7	1·84					
Tabelle 23.	Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CNCOOC_2H_5 = 113$.							
A	25°	3	1·71	1·71	15·03	1·0607	1·41	138·8
„	„	4½	1·71					
„	0°	4	1·054	1·057	24·25	1·0760	0·981	228·6
„	„	5½	1·060					

Gehen wir jetzt an die Diskussion der tabellierten Löslichkeiten. Zur bessern Übersicht ordnen wir die einzelnen Solvenzien nach ihrem Lösungsvermögen, indem wir erst c, dann V, d. h. die Anzahl Liter, welche zum Lösen von 1 Mol des „Normalelektrolyten" erforderlich sind, sowie M.-L., d. h. die Molzahl des Solvens, welche 1 Mol des Salzes enthält, nacheinander mit Bezug auf 25° aufführen. Ausserdem geben wir den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit $t_c = \frac{c_{25} - c_0}{c_0 . 25}$. In einer weitern Rubrik führen wir die Associationsfaktoren x für die reinen Solvenzien an, und zwar die von Ramsay und Shields, bzw. Guye ermittelten Werte, als auch die von mir nach J. Traubes molekularvolumetrischer Methode für 25° und Longinescus Methode berechneten Daten. Die letzte Rubrik enthält die Schiffschen Werte für „die gehobene Molekelzahl N" der reinen Lösungsmittel (siehe Seite 702).

Dieser Tabelle entnehmen wir erstens die Tatsache, dass die Löslichkeit des Tetraäthylammoniumjodids je nach der Natur des Lösungsmittels innerhalb sehr weiter Grenzen variiert, d. h. von $c = 35·5$ (bzw. $V = 0·725$) bis $c = 0·062$ (für Salpetersäureäthylester), bzw. $c = 0·0004$ (für Essigsäureäthylester). Zweitens ist hervorzuheben, dass die Temperaturzunahme durchweg eine Zunahme der Löslichkeit des Salzes bedingt, also der Temperaturkoeffizient einen positiven Wert hat, und zwar ist der Temperaturkoeffizient am grössten bei den hydroxylhaltigen Solvenzien Wasser, Glykol, Methylalkohol, Äthylalkohol, — es sind dies gerade die am meisten associierten und zu Associationen neigenden Medien. Drittens: Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Associationsfaktoren x zeigen leider Diskrepanzen und gestatten nur eine qualitative Verwendung. Am besten harmonieren miteinander die nach der Oberflächenspannungsmethode

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 25°			Temperat. Koeffiz.	Associationsfaktor x nach			N	Diel.-Konst.
	c	V	M.-L.	t_c	*Ramsay* und *Shields*	*Traube*	*Longinescu*		ε
Wasser	35·5	0·725	31·2	0·048	3·8	3·1	4·6	336·0	81·7—76
Methylalkohol	10·7	2·406	57·3	0·072	3·43	1·84	3·1	59·8	35·4—31·8
Glykol	7·55	3·40	55·1	0·053	2·92	1·93	1·7	—	34·5
Nitromethan	5·94	4·58	82·0	0·023	$>$ 1·59	1·88	1·5	42·5	40·4—38·2
Furfurol	5·33	4·82	56·1	0·015	—	1·89	1·08	27·2	39·4—36·5
Methylrhodanid	4·40	5·84	83·2	—	—	1·51	1·93	32·5	35·9
Acetonitril	3·04 (3·54)	8·46 (7·26)	157·3 (135·0)	0·026	$>$ 1·77 (1·67)	1·57	3·12	52·8	36·1
Cyanessigsäuremethylester	2·83	9·10	—	0·022	—	1·50	1·43	—	28·8
Nitrosodimethylin	2·67	9·63	—	—	—	1·4	—	—	[53·3]
Cyanessigsäureäthylester	1·71	15·03	138·8	0·025	—	1·32	1·32	—	26·7—23
Äthylalkohol	0·88	29·20	441·5	0·079	2·74	1·69	2·1	38·5	27·4—21·7
Propionitril	0·81—1·01	31·7—25·4	—	0·027	1·77 (1·45)	1·38	2·3	34·8	26·5
Anisaldehyd	0·59	43·6	—	—	—	1·31	—	—	[15·5]
Äthylrhodanid	0·475	54·1	619·7	—	1.16	1·29	1·6	24·0	26·5—31·0
Benzonitril	0·467	55·0	—	—	0·97—1·02	0·98	1·6	20·6	26·0
Benzaldehyd	0·43	59·8	—	—	0·97	1·32	1·3	—	16·9—14·5
Benzoylessigsäureäthylester	0·321	80·9	475·0	—	—	1·10	—	—	14·3—11·0
Acetylaceton	0·268	95·8	—	—	—	1·48	—	—	[25·1—26·0]
Aceton	0·249	103·3	—	0·017	1·25	1·39	1·64	33·6	[20·7]
Salpetersäureäthylester	0·062	415·0	5014·0	—	(1·0)	1·22	0·91	23·5	17·7
Malonsäuredimethylester	0·040	643·0	—	—	(1·0)	—	—	—	10·3
Essigsäureäthylester	0·0004	65920	—	—	0·88—0·99	1·26	1·0	20·2	5·85—6·5

(nach Ramsay und Shields, sowie Guye) und molekularvolumetrischen Methode (nach Traube) ermittelten Daten. Wenn wir jetzt auf unsere eingangs formulierte Ansicht zurückgreifen, um die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Lösungsvermögen und Associationsgrad der Solvenzien zu entscheiden, so können wir auf Grund des Ganges der Zahlen für c und V, sowie x sagen, dass für eine Reihe von verschiedenen Solvenzien die lösende Kraft unter sonst gleichen Bedingungen (gleiche Temperatur, ein und derselbe Elektrolyt) um so grösser ist, je associierter die Molekeln des Lösungsmittels sind. Ebenso entsprechen im allgemeinen den Medien mit grossem Lösungsvermögen auch grosse Werte für „die gehobene Molekelzahl N".

Eine weitere Frage tritt nunmehr an uns heran: Welcher Zusammenhang besteht zwischen der lösenden Kraft eines Solvens und seiner Ionisierungstendenz?

In einer frühern[1]) Untersuchung haben wir gezeigt, dass die dissociierende Kraft (Ionisierungstendenz) der Solvenzien in einem direkten Parallelismus zu den Dielektrizitätskonstanten ε steht. Bei der vorstehenden Untersuchung sind wir ausgegangen, erstens: von einem starken binären Elektrolyten, dessen Bestandteile also eine grosse Tendenz zur Ionenbildung besitzen; und zweitens: von Lösungsmitteln, die eine ausgesprochene dissociierende Kraft dem gelösten Elektrolyten gegenüber betätigen. Die beiden Kräfte wirken nun im selben Sinne, d. h. fördern in der Lösung die Ionenbildung, — eine Anreicherung der Ionen findet aber mit zunehmender Konzentration statt. Ganz allgemein kann man daher sagen, dass in einer Reihe von ionisierenden Medien das Lösungsvermögen dem gegebenen Salz gegenüber um so grösser sein wird, je grösser die dissociierende Kraft des betreffenden Solvens ist. Da zwischen der dissociierenden Kraft eines Lösungsmittels und seiner Dielektrizitätskonstante ε ein enger Parallelismus existiert, so wird unter sonst gleichen Bedingungen ein Lösungsmittel mit grosser Dielektrizitätskonstante mehr von dem Salz auflösen, als ein solches mit kleinem ε. Hierbei gehen wir von der Voraussetzung aus, dass der Lösungsvorgang keine nennenswerte Veränderung des Lösungsmittels nach sich zieht. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen zutreffend, in einzelnen Fällen kann sie jedoch nicht aufrecht erhalten werden. Handelt es sich um Lösungsmittel mit labilen Gruppen, so sind chemische Umgruppierungen möglich und wahrscheinlich, z. B. beim Acetylaceton,

[1]) Diese Zeitschr. 54, 220—230 (1905).

$CH_3COCH_2COCH_3$, Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N—NO$ u. a., wo Isomerisationen auftreten können; ferner kann die Einführung der Ionen zur Depolarisation der Molekeln des Solvens, sowie zu Additionsverbindungen zwischen Salz, bzw. dessen Ionen, und Lösungsmitteln Anlass geben. Die Folge dieser Veränderungen des Lösungsmittels wird eine Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften sein, z. B. der Dielektrizitätskonstante ε, welche eine Zunahme, bzw. eine Abnahme erfahren kann: tatsächlich ist solches für wässerige Salzlösungen in mehrern Fällen nachgewiesen worden[1]). Von diesen Veränderungen der Dielektrizitätskonstante wird nun auch der obige Parallelismus mit dem Lösungsvermögen betroffen werden, — die für die homogenen Lösungsmittel gültige Beziehung wird durch die Anwesenheit der Ionen in den Lösungen mehr oder weniger modifiziert erscheinen. Wenn wir jetzt die in der Tabelle auf Seite 702 gegebenen Daten für ε mit den Daten für die Löslichkeit vergleichen, so erscheint der Schluss berechtigt, dass tatsächlich ein Zusammenhang zwischen dem Lösungsvermögen und der Dielektrizitätskonstante der Solvenzien besteht, indem die Lösungsmittel mit grosser Dielektrizitätskonstante gewöhnlich auch ein grosses Lösungsvermögen dem „Normalelektrolyten" gegenüber haben, während die geringste Lösungstendenz mit kleinen Dielektrizitätskonstanten parallel geht. Anderseits resultiert aus jener Zusammenstellung, dass die Körper mit labilen Gruppen $\left(CO—, NO, C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}\right)$ Abweichungen aufweisen, was mit den obigen Ausführungen im Einklang steht. —

Im Anschluss an diese Darlegungen tritt nun die Frage auf nach dem Zusammenhang zwischen der Löslichkeit eines Salzes und seinem Dissociationsgrade in den verschiedenen Solvenzien beim Zustande der Sättigung.

Zur Entscheidung dieser Frage bedürfen wir der Daten für die Leitfähigkeit unseres Salzes $N(C_2H_5)_4J$ in den gesättigten Lösungen und der Endwerte, woraus wir den Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ erhalten. In dem zweiten Teil meiner Untersuchungen[2]) ist das erforderliche experimentelle Material für mehrere Solvenzien bereits enthalten. Um weitere Tatsachen zu beschaffen, wurden neue Messungen ausgeführt, die im nachstehenden mitgeteilt werden sollen.

---

[1]) Vgl. Euler, Diese Zeitschr. **28**, 626 (1899); siehe auch Matthews, Journ. Phys. Chem. **9**, 657 (1905).

[2]) Walden, Diese Zeitschr. **54**, 129—230 (1905).

Leitfähigkeitsmessungen an $N(C_2H_5)_4J$.

Benzonitril, C_6H_5CN.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde — nach dem Behandeln mit Phosphorpentoxyd — im Vakuum destilliert. Eigenleitfäkigkeit $\varkappa_{25} = 1{\cdot}7.10^{-7}$.

$t = 25^0$.

v =	51·6	103·2	206·4	412·8		∞
$\varkappa$ unkorr. =	5·622.10⁻⁴	3·335	1·888	1·048.10⁻⁴		
$\varkappa$ korr. =	5·620	3·333	1·886	1·046		
Λ korr. =	29·00	34·39	38·93	43·14		
Λ_∞ =		—	56·4	59·1	im Mittel	57·8
α =	0·50	0·59	0·67	0·74		
v =	—	100·4	200·8	401·6		
$\varkappa$ korr. =	—	3·363.10⁻⁴	1·932	1·062.10⁻⁴		
Λ korr. =	—	33·76	38·79	42·66		
Λ_∞			57·7	58·1	im Mittel	57·9
α =	—	0·58	0·67	0·73		

Propionitril, C_2H_5CN. $\varkappa_{25} = 1{\cdot}9.10^{-7}$.

t = 25⁰.	v =	24·8	31·86	63·72	127·5	∞
	Λ korr. =	84·56	87·93	102·1	114·1	165
	α =	0·51	0·53	0·62	0·69	
t = 0⁰.	Λ korr. =	—	—	81·42	—	
	Temp.-Koeff. =	—	—	0·0102	—	

Methylrhodanid, CH_3SCN.

Mit Phosphorpentoxyd behandelt. Eigenleitfähigkeit: $\varkappa_{25} = 2{\cdot}90.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 2{\cdot}00.10^{-6}$.

Die Lösungen waren farblos.

t = 25⁰.	v =	6·04	12·08	24·16	48·32	96·64	∞
	$\varkappa$ unkorr. =	7·706.10⁻³	4·621	2·613	1·436	0·776	
	$\varkappa$ korr. =	7·703	4·618	2·610	1·433	0·773	
	Λ korr. =	46·54	55·80	63·06	69·24	74·70	96
	α =	0·485	0·59	0·66	0·72	0·78	
t = 0⁰.	Λ korr. =	—	40·65	—	—	55·65	
	Temp.-Koeff. =	—	0·0148	—	—	0·0137	

Äthylnitrat, $C_2H_5ONO_2$.

Mit geglühtem Kaliumcarbonat behandelt. $\varkappa_{25} = 1{\cdot}0.10^{-7}$.

Die gesättigte Lösung wurde durch heftiges Schütteln und gelindes Erwärmen hergestellt, sie war schwach hellgelb.

t = 25⁰.	v =	428·3	1713	∞
	Λ =	68·67	88·10	140
	α =	0·49	0·63	

Aceton, CH_3COCH_3.

$\varkappa_{25} = 4{\cdot}7 . 10^{-7}$. Die konzentrierte Lösung war farblos.

$t = 25^0$.		v =	103·8		207·6		415·2		∞
Unplatin.	I.	$\varkappa_{korr.}$ =	0·00110		0·0006344		0·0003597		
Elektroden	I.	$\Lambda_{korr.}$ =	114·18	113·11	131·70	131·21	149·40	148·4	225
Plat. Elektr.	II.	$\Lambda_{korr.}$ =	112·04		130·72		147·49		
		α =		0·50		0·58		0·66	
$t = 0^0$.	I.	$\Lambda_{korr.}$ =	—		110·0		123·3		
	II.	$\Lambda_{korr.}$ =	—		107·1		123·1		
		Temp.-Koeff. =	—		0·0080		0·0080		

Anisaldehyd (Kahlbaums Präparat).

$\varkappa_{25} = 1{\cdot}46 . 10^{-7}, \ \varkappa_0 = 0{\cdot}8 . 10^{-7}$.

$t = 25^0$.	v =	44·63	89·26	178·52	357·0	∞
	$\varkappa_{korr.}$ =	$1{\cdot}733 . 10^{-4}$	1·004	0·569	$0{\cdot}317 . 10^{-4}$	
	$\Lambda_{korr.}$ =	7·73	8·96	10·16	11·32	16·5
	α =	0·47	0·54	0·61	0·686	
$t = 0^0$.	$\Lambda_{korr.}$ =	—	3·61	—	4·39	
	Temp.-Koeff. =	—	0·059	—	0·063	

Furfurol, $C_4H_3O.COH$.

Kahlbaumsches Präparat; im Vakuum destilliert: $\varkappa_{25} = 1{\cdot}61 . 10^{-7}$. Die Salzlösungen waren hellgelb.

$t = 25^0$.	v =	5	10	20	40	80	160	320	∞
	$\Lambda_{korr.}$ =	26·38	31·06	34·51	37·69	40·25	42·13	43·82	
I.	Λ_∞ =		45	50	50	49·4	50·4		50
	α =	0·52	0·62	0·67	0·75	0·80	0·84	0·87	

$t = 25^0$.	v =	101·2		202·4		404·8		809·6	∞
II.	$\Lambda_{korr.}$ =	42·31		43·86		45·09		45·68	
	Λ_∞ =		50		50		48		50
$t = 0^0$.	$\Lambda_{korr.}$ =	26·02		—		—		—	
	Temp.-Koeff. =	0·0250		—		—		—	

Auf Grund dieser neuen, sowie der bereits veröffentlichten Daten können wir jetzt die Frage nach dem Dissociationsgrade des Normalelektrolyten in den verschiedenen gesättigten Lösungen beantworten. Die gegenüberstehende Übersicht enthält die erforderlichen Zahlen.

Das Resultat dieser Zusammenstellung ist sehr bemerkenswert; bis auf Methyl- und Äthylalkohol, welche die höchsten Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit aufweisen und auch hinsichtlich des Dissociationsgrades eine Abweichung zeigen, kommt allen Lösungen praktisch der gleiche Wert für die elektrolytische Dissociation zu, d. h. die bei 25° gesättigten Lösungen eines und desselben starken Elektro-

Elektrolyt, $N(C_2H_5)_4J$:

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 25° V	Leitfähigkeit bei 25° Verdünnung v	Leitfähigkeit bei 25° Λ_v	Grenzwert Λ_∞ bei 25°	Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$
Methylalkohol	2·41	3·0	47·85	124	0·40
Glykol	3·40	4·0	4·26	8·3	0·51
Nitromethan	4·58	5·0	55·3	120	0·46
Furfurol	4·82	5·0	26·38	50	0·52
Methylrhodanid	5·84	6·04	46·54	96	0·485
Acetonitril	8·46	10·0	96·4	200	0·48
Cyanessigsäuremethylester	9·10	10·0	13·92	29·5	0·47
Propionitril	25·4	24·8	84·56	165	0·51
Äthylalkohol	29·2	30·0	24·53	59	0·42
Anisaldehyd	43·6	44·63	7·73	16·5	0·47
Benzonitril	55·0	51·6	29·00	57·8	0·50
Benzaldehyd	59·8	64	20·00	42·5	0·47
Aceton	103·3	103·8	112·0	225	0·50
Äthylnitrat	415	428	68·67	140	0·49
				im Mittel	0·48

lyten $N(C_2H_5)_4J$ in verschiedenen ionisierenden Solvenzien besitzen den gleichen Dissociationsgrad:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \text{konst.} = 0{\cdot}48\,.$$

Mit andern Worten: Für ein Mol des Elektrolyten ist die Löslichkeitsgrenze in verschiedenen Ionisierungsmitteln erreicht, wenn diese Lösungen den gleichen Dissociationsgrad aufweisen.

Wenn wir den Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln beim Sättigungszustande betrachten, so haben wir:

$$\frac{\Lambda'}{\Lambda'_\infty} = \frac{\Lambda''}{\Lambda''_\infty} = \alpha' = \alpha'',$$

daraus: $$\frac{\Lambda'}{\Lambda''} = \frac{\Lambda'_\infty}{\Lambda''_\infty}, \text{ bzw. } \Lambda' = \frac{\Lambda''.\Lambda'_\infty}{\Lambda''_\infty},$$

d. h. die molekularen Leitfähigkeiten Λ' und Λ'' zweier gesättigten Lösungen stehen im Verhältnis der Grenzwerte Λ'_∞ und Λ''_∞.

Da nun: $$\Lambda'_\infty . \eta'_\infty = \Lambda''_\infty . \eta''_\infty = 0{\cdot}700^{1)},$$

oder: $$\frac{\Lambda'_\infty}{\Lambda''_\infty} = \frac{\eta''_\infty}{\eta'_\infty},$$

so wird: $$\frac{\Lambda'}{\Lambda''} = \frac{\eta''_\infty}{\eta'_\infty},$$

d. h. die molekularen Leitfähigkeiten Λ' und Λ'' zweier gesättigten Lösungen stehen im umgekehrten Verhältnis der innern Reibungen für die reinen Solvenzien.

[1]) Walden, Diese Zeitschr. 55, 246 (1906).

Hieraus resultiert eine Methode zur rechnerischen Ermittlung der molekularen Leitfähigkeit Λ' einer gesättigten Lösung mit Hilfe der Leitfähigkeit Λ'' einer andern gesättigten Lösung desselben Elektrolyten, sowie der Reibungskoeffizienten beider Lösungsmittel:

$$\Lambda' = \frac{\Lambda'' \cdot \eta''_\infty}{\eta'_\infty}.$$

Zur Prüfung dieses Zusammenhangs wollen wir für etliche Solvenzien die Λ'-Werte berechnen und mit den experimentell — an den gesättigten Lösungen — gefundenen Leitfähigkeiten vergleichen; als Vergleichslösung greifen wir beliebig die Acetonitrillösung mit $\Lambda'' = 96{\cdot}4$ heraus.

Lösungsmittel	Reibungskoeffizient bei 25° η_∞ [1]	Λ' berechnet	Λ' gefunden	Differenz
Acetonitril	0·003565	96·4	96·4	± 0·0
Anisaldehyd	0·004221	8·14	7·73	+ 0·41
Cyanessigsäuremethylester	0·00261	13·2	13·9	— 0·7
Benzonitril	0·00124	27·7	29·0	— 1·3
Furfurol	0·00151	28·6	26·4	+ 2·2
Methylrhodanid	0·00719	47·7	46·5	+ 1·2
Nitromethan	0·00622	55·3	55·3	± 0·0
Äthylnitrat	0·00497	69·2	68·7	+ 0·5
Propionitril	0·00413	83·2	84·6	— 1·4
Aceton	0·00316	109·0	112·0	— 3·0

Die beiden Reihen $\Lambda'_{\text{berechnet}}$ und $\Lambda'_{\text{gefunden}}$ weisen eine befriedigende Übereinstimmung auf und bestätigen daher die obige Wechselbeziehung. —

II. Kapitel. **Löslichkeit des Tetramethylammoniumjodids,** $N(CH_3)_4J = 201{\cdot}01$.

Methode	t	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
Tabelle 24. Wasser, H_2O.							
A	25°	3½	5·30	5·31	3·79	1·0155	5·22
„	„	5	5·31				
C	„	6	5·89	5·89	3·41	—	—
A	0°	4	2·01	2·01	10·00	1·0188	1·97
„	„	5½	2·01				

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **55**, 207 (1906).

Methode	t	Versuchs-dauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
			Tabelle 25. Methylalkohol.				
A	25°	$5^1/_4$	0·38	0·38	52·89	0·7920	0·48
C	„	$5^1/_2$	0·416	0·416	48·32	—	—
„	0°	$3^1/_4$	0·18	0·18	111·67	0·8025	0·22
„	„	5	0·216	0·216	93·06	—	—
			Tabelle 26. Äthylalkohol.				
C	25°	6	0·10	0·10	201·0	0·7894	—
„	„	6	0·08	0·08	251·2	—	—
			Tabelle 27. Glykol.				
A	25°	6	0·24	0.240	83·8	1·0678	0·224
C	0°	4	1·014	1·014	19·82	—	—
			Tabelle 28. Acetonitril.				
C	25°	4	0·650	0·650	30·92	—	—
			Tabelle 29. Nitromethan.				
A	25°	$3^1/_4$	0·335	0·335	60·0	1·1285	0·208
C	„	$5^1/_2$	0·386	0·386	52·08	—	—
A	0°	$6^1/_2$	0·252	0·252	79·8	1·1387	0·221
C	„	6	0·318	0·318	63·2	—	—
			Tabelle 30. Aceton.				
C	25°	6	0·172	} 0·187	107·5	—	—
„	„	4	0·203				
„	0°	7	0·118	0·118	170·3	—	—
			Tabelle 31. Salicylaldehyd.				
A	25°	6	0·510	0·510	40·0	1·1379	0·448
„	0°	$6^1/_2$	0·302	0·302	66·6	1·1492	0·263

III. Kapitel. **Löslichkeit des Tetrapropylammoniumjodids,**

$N(C_3H_7)_4J = 313·17.$

Methode	t	Versuchs-dauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
			Tabelle 32. Methylalkohol.				
C	25°	5	56·42	56·42	0·555	1·0187	55·37
„	0°	6	40·92	40·92	0·765	0·9756	41·94
			Tabelle 33. Äthylalkohol.				
A	25°	5	19·88	19·88	1·58	—	—
C	„	$6^1/_2$	20·29	20·29	1·534	0·8716	23·28
A	0°	5	6·50	6·50	4·82	—	—
C	„	7	6·80	6·80	4·606	0·8349	8·14

Methode	t	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
			Tabelle 34. Acetonitril.				
C	25°	5	18·69	18·69	1·675	0·8584	21·77
„	0°	15	13·03	13·03	2·400	0·8553	15·24
			Tabelle 35. Propionitril.				
A	25°	24	9·58	9·58	3·28	0·8180	11·67
C	„	4	9·73	9·73	3·22	0·8207	11·85
A	0°	5½	6·39	6·39	4·90	—	—
C	„	6	6·34	6·34	4·94	0·8280	7·66
			Tabelle 36. Benzonitril.				
A	25°	24	8·52	8·52	3·68	1·0199	8·35
C	„	4	8·368	8·37	3·74	—	—
			Tabelle 37. Nitromethan.				
C	25°	4½	22·24	22·24	1·409	1·158	19·21
„	0°	16	14·79	14·79	2·117	1·181	12·52
			Tabelle 38. Nitrobenzol.				
A	25°	6	5·91	5·71	5·66	1·193	4·79
B	„	> 18	5·51				
			Tabelle 39. Benzaldehyd.				
A	25°	4½	9·84	9·87	3·173	1·0549	9·35
„	„	24	9·90				
„	0°	6	7·06	7·06	4·436	1·0581	6·67
			Tabelle 40. Salicylaldehyd.				
A	25°	3	39·28	39·28	0·79	—	—

Die Lösung wird nach einiger Zeit gallertartig; es scheint eine chemische Reaktion platzzugreifen.

Methode	t	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
			Tabelle 41. Anisaldehyd.				
A	25°	6	6·75	6·75	4·64	1·1004	6·14
„	0°	6½	5·60	5·60	5·59	1·1114	5·04
			Tabelle 42. Salpetersäureäthylester.				
A	25°	6	0·653	0·653	47·96	1·1025	0·592
„	0°	4½	0·522	0·522	60·0	1·1207	0·466
			Tabelle 43. Malonsäuredimethylester.				
A	25°	5½	0·320	0·320	97·87	1·1347	0·282
„	0°	7½	0·298	0·298	105·1	1·1532	0·259
			Tabelle 44. Aceton.				
C	25°	7½	3·944	3·944	8·0	0·8049	4·90
„	0°	8	2·692	2·692	11·6	0·8259	3·26
			Tabelle 45. Essigsäureäthylester.				
C	25°	7	0·0063	0·0063	5000	0·8975	0·0070

In nachstehender Tabelle stellen wir die auf die Löslichkeit des Tetrapropylammoniumjodids bezüglichen Daten zusammen.

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 25°		Temp.-Koeff.	Associationsgrad nach	
	c	V	t_c	*Ramsay* und *Shields*	*Traube*
Methylalkohol	56·4	0·56	0·015	3·43	1·84
Nitromethan	22·2	1·41	0·020	$>$1·59	1·88
Äthylalkohol	20·1	1·56	0·082	2·74	1·69
Acetonitril	18·69	1·68	0·017	$>$1·77	1·57
Benzaldehyd	9·87	3·17	0·016	0·97	1·32
Propionitril	9·66	3·25	0·019	1·77 (1·45)	1·38
Benzonitril	8·52	3·68	—	0·97—1·02	0·98
Anisaldehyd	6·75	4·64	0·008	—	—
Nitrobenzol	5·71	5·66	—	0·93—1·13	1·47
Aceton	3·94	8·00	0·019	1·25	1·39
Äthylnitrat	0·653	47·96	0·010	(1·0)	—
Malonsäuredimethylester	0·320	97·87	0·003	(1·0)	1·22
Essigsäureäthylester	0·0063	5000	—	0·88—0·99	1·26

Die obige Zusammenstellung dient als eine weitere Unterlage für die Beurteilung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Lösungsvermögen und Associationsgrad der Solvenzien; auch hier tritt uns die Tatsache entgegen, dass im allgemeinen die Lösungstendenz mit dem Associationsvermögen parallel geht.

Schliesslich wollen wir noch die drei alkylsubstituierten Ammoniumjodide miteinander vergleichen, um für einige charakteristische Solvenzien die Löslichkeiten zu verfolgen.

Salze	Lösungsmittel					
	CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3CN	C_2H_5CN	CH_3NO_2	CH_3COCH_3
$N(CH_3)_4J$	$V=$ 50·6	201·0	30·92	—	56·0	107·5
	1 : 20·9	1 : 6·9	1 : 3·7		1 : 12·2	1 : 1·04
$N(C_2H_5)_4J$	$V=$ 2·41	29·2	8·46	31·74	4·58	103·3
	1 : 4·3	1 : 18·7	1 : 5·0	1 : 9·8	1 : 3·3	1 : 12·9
$N(C_3H_7)_4J$	$V=$ 0·56	1·56	1·68	3·25	1·41	8·00

In der homologen Salzreihe $N(CH_3)_4J \rightarrow N(C_2H_5)_4J \rightarrow N(C_3H_7)_4J$ steigt die Löslichkeit von Tetramethyl- zu Tetraäthyl- zu Tetrapropylammoniumjodid, je komplexer also die Alkylgruppen des Kations, umso grösser die Lösungstendenz des Salzes in den verschiedenen Solvenzien. Je nach der Natur des Lösungsmittels verändern sich die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Salzpaare mehr oder weniger erheblich, z. B. für $N(C_3H_7)_4J : N(C_2H_5)_4J$ von 1 : 4·3 bis 12·9 (bzw. 18·7). In einer Reihe homologer Solvenzien nimmt das Lösungsvermögen umso mehr ab, je weiter wir uns vom ersten Gliede entfernen.

Nachdem wir in den bisherigen Beispielen die Löslichkeit von Salzen beleuchtet haben, die das gleiche Anion J', jedoch verschiedene Kationen $N(CH_3)_4^{\cdot}$, bzw. $N(C_2H_5)_4^{\cdot}$, bzw. $N(C_3H_7)_4^{\cdot}$ enthalten, wollen wir jetzt die Löslichkeit von Salzen mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen untersuchen: als Anionen dienen uns die drei Halogenionen Cl', Br' und J'.

IV. Kapitel. **Löslichkeit des Tetraäthyl- und Tetramethylammoniumbromids und -chlorids in Acetonitril.**

$N(C_2H_5)_4Br$, $M = 210{\cdot}2$,
$N(C_2H_5)_4Cl$, $M = 165{\cdot}7$,
$N(CH_3)_4Br$, $M = 154{\cdot}1$,
$N(CH_3)_4Cl$, $M = 109{\cdot}6$.

Tabelle 46. Acetonitril als Lösungsmittel.

Salz	Methode	Zeit in Stunden	t	c	c im Mittel	V	Bemerkungen
$N(C_2H_5)_4Br$	C	4	25°	9·70	9·59	2·192	In der ersten Versuchsreihe war das Salz 5 Stunden, in der zweiten 12 Stunden bei 105—110° getrocknet worden.
	"	4	"	9·48			
$N(C_2H_5)_4Cl$	C	4	25°	30·00	29·31	0·533	Das Chlorid ist hygroskopisch und wurde für beide Reihen wie das Bromid getrocknet.
	"	5	"	28·62			
$N(CH_3)_4Br$	C	3	25°	0·166	0·170	90·65	Beide Salze wurden 12 Stunden im Trockenschrank bei 105—110° getrocknet.
	"	3	"	0·174			
$N(CH_3)_4Cl$	C	3	25°	0·255	0·265	58·15	
	"	3	"	0·275			

Zum Vergleich der Löslichkeitswerte stellen wir die auf 25° bezogenen und für Acetonitril gültigen Zahlen (V = Liter, in denen ein Mol des Salzes enthalten ist) zusammen:

Kationen	Anionen		
	Cl'	Br'	J'
$N(CH_3)_4^{\cdot}$	58·15	90·65	30·92
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	0·53	2·19	8·46
$N(C_3H_7)_4^{\cdot}$	—	—	1·68

Auch hier tritt die Tatsache entgegen, dass die Tetramethylammoniumsalze (Chlorid, Bromid, Jodid) schwerer löslich sind als die Tetraäthylammoniumsalze, und diese schwerer löslich als die Tetrapropylammoniumsalze. Allgemein gilt also die Beziehung, dass die Löslichkeit abnimmt in der Reihe $N(CH_3)_4X < N(C_2H_5)_4X < N(C_3H_7)_4X$, wo $X = Cl$, Br oder J.

Bei gleichem Kation ist die Löslichkeit am grössten beim Chlorid, kleiner beim Bromid und am geringsten beim Jodid, bzw. umgekehrt.

V. Kapitel. **Löslichkeit der Jodide: LiJ, NaJ, KJ, RbJ, sowie des Kaliumbromids und Kaliumchlorids in Furfurol.**

Die Beispiele des Kapitels I—III illustrierten uns den Gang der Löslichkeit für die Jodide in der Reihe der homologen tetraalkylsubstituierten Ammoniumbasen; das Kapitel IV lieferte uns Material zu der Rolle der drei Halogene Jod, Brom und Chlor in Verbindung mit diesen Basen. Von Interesse war, den Einfluss der Alkalimetalle, bzw. der Ionen $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $Rb^{\cdot}$, die derselben Gruppe des periodischen Systems der Elemente angehören, bei dem Lösungsvorgang in einem organischen Lösungsmittel zu verfolgen, sowie anderseits auch hier die drei Halogenionen J', Br' und Cl' miteinander zu vergleichen. Als Lösungsmittel benutzten wir Furfurol „Kahlbaum".

Tabelle 47. Furfurol als Lösungsmittel.

Salz	Methode	Temperatur	Zeitdauer in Stunden	c im Mittel	V in Litern
KCl = 74·60	C	25°	3	0·085	88·8
KBr = 119·2	C	25°	4	0·139	85·7
KJ = 166·0	C	25°	4	5·62	2·95
LiJ = 133·9	C	25°	5	45·86	0·292
NaJ = 149·9	C	25°	4	25·10	0·597
KJ = 166·0	C	25°	4	5·62	2·95
RbJ = 212·4	C	25°	4	4·93	4·31

Diese Versuchsergebnisse in Furfurol lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass 1. in der Reihe der Halogensalze des Kaliums die Löslichkeit wächst von KCl zu KBr zu KJ, 2. in der Reihe der Jodide der Alkalimetalle die Löslichkeit zunimmt von $RbJ < KJ < NaJ < LiJ$. Beide Reihenfolgen entsprechen dem Verhalten dieser Salze in wässerigen Lösungen, bzw. der Ionisierungstendenz der Kationen. Anderseits weisen die Salze KX ($X = Cl, Br, J$) eine Übereinstimmung mit den ebenfalls schwerlöslichen Salzen des

Tetramethylammoniums $N(CH_3)_4X$ ($X = Cl, Br, J$) auf; die Reihenfolge der Jodide der Alkalimetalle ist aber der für die alkylierten Ammoniumjodide gefundenen Löslichkeitsreihenfolge entgegengesetzt: für die letztern galt die Regel, dass die Löslichkeit umso grösser ist, je grösser das Molekulargewicht des Salzes.

VI. Kapitel. **Löslichkeit des Jodkaliums.**

KJ, Mol.-Gew. = 166·0.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
			Tabelle 48. Wasser, H_2O.				
A	25°	2½	102·65	102·70	0·162	1·7254	59·54
„	„	5	102·70				
„	„	24	102·70				
„	0°	5½	94·05	94·05	0·177	1·6699	56·32
„	„	4	94·05				

Nach Mulder sind in 100 Teilen Wasser gelöst:

bei 25° — 148·3 Teile KJ, bei 0° — 127·9 Teile KJ,

nach Coppet sind in 100 Teilen Wasser gelöst:

bei 25° — 146·6 Teile KJ, bei 0° — 126·1 Teile KJ;

aus den obigen Daten berechnen sich für 100 Teile H_2O:

bei 25° — 147·1 Teile KJ, bei 0° — 128·9 Teile KJ. —

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
			Tabelle 49. Methylalkohol, CH_3OH.				
A	25°	5	13·58	13·48	1·231	0·9004	14·97
„	„	5	13·37			0·9002	
B	„	18	14·23	14·26	—	—	—
„	„	> 18	14·28				
A	0°	6	11·57	11·61	1·430	0·8958	12·95
„	„	7	11·65			0·8971	
			Tabelle 50. Äthylalkohol, C_2H_5OH.				
A	25°	4½	1·524	1·520	10·92	0·7904	1·922
„	„	4	1·531			0·7912	
B	„	18	1·510			—	
„	„	18	1·515			—	
A	0°	6	1·197	1·197	13·87	0·8085	1·479

Über die Löslichkeit des Jodkaliums in Methyl- und Äthylalkohol hat Lobry de Bruyn[1]) Angaben mitgeteilt, die auf 20·5° sich beziehen. Für Äthylalkohol (und vermutlich bei 20°) liegt auch eine Angabe Dawsons[2]) vor.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 783 (1892).

[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 475 (1904).

Tabelle 51. Glykol, $CH_2OH.CH_2OH$.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
A	25°	4	45·80	45·85	0·362	1·3888	33·01
„	„	6	45·90				
B	„	>48	47·20	47·23	0·351	—	—
„	„	>48	47·25				
A	0°	$4^1/_2$	43·19	43·28	0·383	1·3954	31·03
„	„	7	43·37				

Die Lösung ist sehr sirupös, daher sind beim Pipettieren derselben Fehler unvermeidlich.

Tabelle 52. Acetonitril, CH_3CN.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
B	25°	ca. 30	1·520	1·551	10·70	—	—
„	„	ca. 48	1·536				
„	„	ca. 40	1·571				
C	„	4	1·578				
C	0°	3	1·852	1·852	9·00	0·8198	2·259
„	25°	5	1·590	1·590	10·44	0·7936	2·003

Tabelle 53. Propionitril, C_2H_5CN.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
A	25°	4	0·319	0·316	52·53	0·7821	0·404
„	„	6	0·313				
C	„	4	0·355	0·355	46·76	—	—
A	0°	4	0·340	0·344	48·26	0·8005	0·429
„	„	6	0·348				
C	„	4	0·412	0·412	40·29	—	—

Dawson (loc. cit.) gibt (vermutlich für 20°): $c = 0·4$.

Tabelle 54. Benzonitril, C_6H_5CN.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
A	25°	6	0·048	0·051	325·5	1·0076	0·0506
B	„	>18	0·048				
„	„	>18	0·056				

Tabelle 55. Nitromethan, CH_3NO_2.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
A	25°	4	0·350	0·349	47·56	1·1367	0·307
„	„	$7^1/_2$	0·347				
C	„	17	0·289	0·289	57·44		
A	0°	4	0·364	0·366	45·36	1·1627	0·315
„	„	$7^1/_2$	0·368				
C	„	17	0·314	0·314	52·87		

Tabelle 56. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
B	25°	ca. 18	0·0027	0·0019	87·40	—	—
„	„	ca. 18	0·0011				

Tabelle 57. Aceton, CH_3COCH_3.

Methode	t^0	Versuchsdauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
A	25°	$5^1/_2$	1·034	1·038	16·0	0·7968	1·302
„	„	4	1·041				
(B	„	48	1·245)			—	—
A	0°	$6^1/_2$	1·728	1·732	9·58	0·8227	2·105
„	„	7	1·736			0·8227	

Methode	t^0	Versuchs-dauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
Tabelle 58. Furfurol, $C_4H_3O.COH$.							
A	25°	4½	6·19	5·93	2·80	1·2014	4·94
C	„	3	5·67				
C	0°	4	15·10	15·10	1·10		
Tabelle 59. Benzaldehyd, C_6H_5COH.							
A	25°	6½	0·372	0·343	48·4	1·0446	0·328
B	„	>48	0·324				
„	„	>48	0·334				
Tabelle 60. Salicylaldehyd, $C_6H_4\langle{}^{OH}_{COH}$.							
A	25°	3	0·550	0·549	30·24	1·1373	0·483
„	„	4½	0·547				
„	0°	3½	1·254	1·257	13·21	1·1501	1·093
„	„	5½	1·259				
Tabelle 61. Anisaldehyd, $C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{COH}$.							
A	25°	5½	0·720	0·720	23·06	1·1180	0·644
„	0°	7	1·520	1·520	10·92	1·1223	1·355
Tabelle 62. Essigsäureäthylester, $CH_3COOC_2H_5$.							
B	25°	ca. 18	0·0014	0·0013	12·800	—	—
„	„	ca. 18	0·0011				

Der Ester war über P_2O_5 destilliert worden. Nach Dawson (loc. cit.) beträgt $c = 1·28$.

Methode	t^0	Versuchs-dauer in Stunden	c	c im Mittel	V in Litern	d_t	p
Tabelle 63. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$.							
A	25°	5	2·544	2·459	6·75	1·1358	2·165
B	„	18	2·374			—	—
A	0°	5½	3·256	3·256	5·10	1·1521	2·827
Tabelle 64. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CNCOOC_2H_5$.							
A	25°	5	0·888	0·888	18·7	1·0579	0·839
„	„	4	1·090	1·090	15·23	1·0678	1·021

Das Gesamtbild der Löslichkeit des Kaliumjodids in organischen Solvenzien ist ganz abweichend von dem der alkylierten Ammoniumsalze: je nach der Natur des Lösungsmittels dokumentiert sich die Temperaturwirkung bald in einer Zunahme, bald in einer Abnahme der Löslichkeit. Die nachstehende Übersicht veranschaulicht uns die obwaltenden Verhältnisse.

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 25° V	Temperatur-koeffizient t_c	Associationsfaktor nach	
			Ramsay und *Shields*	*Traube*
A. Positiver Temperaturkoeffizient der Löslichkeit.				
Wasser	0·162	0·0037	3·8	3·1
Äthylenglykol	0·356	0·0024	2·92	1·93
Methylalkohol	1·23	0·0078	3·43	1·84
Äthylalkohol	10·92	0·011	2·74	1·69
B. Negativer Temperaturkoeffizient der Löslichkeit.				
Furfurol	2·80	— 0·062	—	1·89
Cyanessigsäuremethylester	6·75	— 0·013	—	1·50
Acetonitril	10·44	— 0·0066	> 1·77 (1·67)	1·57
Aceton	16·0	— 0·027	1·25	1·39
Cyanessigsäureäthylester	18·7	— 0·0091	—	1·32
Anisaldehyd	23·06	— 0·044	—	1·31
Salicylaldehyd	30·24	— 0·052	—	—
Propionitril	46·76	— 0·0064	1·77 (1·45)	1·38
Nitromethan	47·56	— 0·0019	> 1·59	1·88
Benzaldehyd	48·4	—	0·97	1·32
Benzonitril	325·5	—	0·97—1·02	0·98
Nitrobenzol	8740	—	0·93—1·13	1·47 (1·07)
Essigsäureäthylester	12800	—	0·88—0·99	1·26

Hinsichtlich des Vorzeichens für die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit $t_c = \frac{c_{25} - c_0}{c_0 \cdot 25}$ lassen sich die Lösungsmittel in zwei Gruppen zerlegen. Zu der ersten Gruppe mit einem positiven Temperaturkoeffizienten gehören die Hydroxylverbindungen, d. h. Wasser, die Alkohole und Glykol. Alle andern untersuchten Lösungsmittel besitzen einen negativen Temperaturkoeffizienten. Was die Grösse der Temperaturkoeffizienten betrifft, so ist zu konstatieren, dass die t_c-Werte auffallend klein sind und um $\pm$ 0·005 schwanken; für $N(C_2H_5)_4J$ hatten wir etwa zehnmal grössere und positive t_c-Werte ermittelt. Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Jodkaliums ist also sehr klein und äussert sich, von Fall zu Fall, in einer Steigerung oder in einer Verminderung der Löslichkeit.

Betrachten wir die einzelnen Lösungsmittel auf den Zusammenhang zwischen Lösungsvermögen und Associationsfaktor, so ist auch für das Kaliumjodid die Tatsache in die Augen fallend, dass im allgemeinen die Löslichkeit umso grösser — also V umso kleiner — ist, je erheblicher das Solvens associiert ist.

VII. Kapitel. **Weitere Beispiele für negative Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.**

Das eigenartige, bisher nicht bekannte Verhalten des Kaliumjodids, wie es im vorigen Kapitel geschildert wurde, legte nun die Frage nahe, ob auch andere Jodide der Alkalimetalle dieselbe Erscheinung aufweisen, d. h. eine Löslichkeitsabnahme mit der Zunahme der Temperatur besitzen. Da den Chloriden und Bromiden ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt zukommt, so mussten Jodide gewählt werden. Die Versuche wurden nun an den Salzen *RbJ, KJ, NaJ* und *LiJ* in den Lösungsmitteln Acetonitril, Propionitril, Nitromethan und Aceton bei 25 und 0° durchgeführt.

Salze	t^0	Dauer in Stunden	c im Mittel	V in Litern	Bemerkungen
			Tabelle 65. Acetonitril als Solvens.		
NaJ = 149·9	25°	5	18·43	0·813	Die Lösung ist gelb gefärbt. Bei etwa 12° scheidet die übersättigte Lösung Kristalle (Molekularverbindung) aus.
	0°	5½	22·09	0·679	
KJ = 166·0 (vgl. Tabelle 52)	25°	3	1·590	10·44	
	0°	5	1·852	9·00	
RbJ = 212·3	25°	6	1·350	15·73	
	0°	6½	1·478	14·36	
			Der Temperaturkoeffizient ist für alle Salze negativ.		
			Tabelle 66. Propionitril als Solvens.		
NaJ = 149·9	25°	7	6·230	2·406	Die Lösung ist gelblich gefärbt. Der Temperaturkoeffizient ist negativ.
	0°	7	9·091	1·649	
KJ = 166·0 (vgl. Tabelle 53)	25°	4	0·355	46·76	Negativer Temperaturkoeffizient.
	0°	4	0·412	40·29	
RbJ = 212·3	25°	7	0·305	69·61	Positiver Temperaturkoeffizient.
	0°	6	0·274	77·48	
			Tabelle 67. Nitromethan als Solvens.		
LiJ = 133·9	25°	17	2·519	5·32	Positiver Temperaturkoeffizient.
	0°	„	1·219	10·98	
NaJ = 149·9	25°	17	0·478	31·36	Positiver Temperaturkoeffizient.
	0°	„	0·339	44·27	
KJ = 166·0 (vgl. Tabelle 55)	25°	17	0·289	57·44	Negativer Temperaturkoeffizient.
	0°	„	0·314	52·87	
RbJ = 212·3	25°	3	0·518	41·0	Negativer Temperaturkoeffizient.
	0°	„	0·567	37·44	

Tabelle 68. Aceton als Solvens.

Salze	t^0	Dauer in Stunden	c im Mittel	V in Litern	Bemerkungen
LiJ = 133·9	25°	—	—	—	Löslichkeit sehr gross, Lösung wird sirupdick.
NaJ = 149·9	25°	—	—	—	Löslichkeit gross; die Lösungswärme ist stark positiv. Aus der gelben Lösung scheiden sich beim Abkühlen gelbe Nadeln aus ($NaJ + 3\,CH_3COCH_3$), die leicht verwittern. Bei höherer Temperatur scheidet sich weisses NaJ aus.
KJ = 166·0	25°	5	1·038	16·0	Negativer Temperaturkoeffizient.
(vgl. Tabelle 57)	0°	6½	1·732	9·58	
RbJ = 212·3	25°	5	0·674	31·5	Negativer Temperaturkoeffizient.
	0°	6	0·960	22·1	

Aus den Tabellen 65—68 ist nun ersichtlich, dass ausser dem Kaliumjodid auch die andern Jodide der Alkalimetalle negative Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen. Anderseits fällt es auf, dass — je nach der Natur des Solvens — die Salzreihe $LiJ \rightarrow NaJ \rightarrow KJ \rightarrow RbJ$ durchweg negative Koeffizienten, jedoch auch Umkehrpunkte aufweisen kann. Mit abnehmender Löslichkeit nähert sich der Temperaturkoeffizient dem Nullwert, bzw. wechselt sein Vorzeichen (vgl. Tabelle 66); die Löslichkeit fällt im allgemeinen von $LiJ > NaJ > KJ > RbJ$, sowie in jeder homologen Reihe der Solvenzien. —

Bekanntlich existiert ein Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit einerseits und zwischen der Lösungswärme anderseits. Die Grundgleichung von van't Hoff[1]) lautet:

$$\frac{d \ln C}{d\,T} = \frac{Q}{2\,T^2}.$$

Dieselbe besagt, dass die Änderung der Löslichkeit C mit der Temperatur T, also $\frac{d \ln C}{d\,T}$, dem Vorzeichen nach durch die Lösungswärme Q bestimmt wird: die Löslichkeit wird mit der Temperatur zunehmen, wenn beim Übergang in den gelösten Zustand Wärme eintritt, — dies ist

[1]) Vgl. van't Hoff, Vorlesungen, I. Teil, S. 29ff. (1898); Ostwald, Lehrbuch, I. Teil, S. 1055ff. (1891).

für die grosse Mehrzahl der festen Körper der Fall; lösen sich aber die Stoffe unter Wärmeentwicklung, so muss die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnehmen. Diesen relativ seltenen Fällen schliessen sich die tabellierten Löslichkeiten der Alkalijodide in organischen Solvenzien an; da die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt, so müssen die Körper beim Lösen Wärme entwickeln. Tatsächlich tritt dieses ein, wie qualitative Versuche gezeigt haben. Die Mitteilung der quantitativen thermochemischen Messungen wird durch eine besondere Abhandlung geschehen.

Riga, Physiko-chemisches Institut des Polytechnikums,
12./25. Februar 1906.

Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. I.

Erstarrung reiner Salze und ihre thermischen Begleiterscheinungen.

Von

W. Plato.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Den Grund zu den vorliegenden Untersuchungen legten die Beobachtungen, welche O. Ruff[1]) früher mit dem Verfasser bei der thermischen Untersuchung hochschmelzender anorganischer Salze machte und in der Arbeit: „Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung eutektischer Mischungen anorganischer Salzpaare" zusammengestellt hat. In dieser Arbeit ist mehrfach darauf hingewiesen, dass eingehendere Untersuchungen der obwaltenden Verhältnisse erst bei Anwendung zuverlässiger Beobachtungsmethoden in geeignetern Öfen und mit feinern Messinstrumenten möglich sein würden. Letztere standen hier in vollkommener Form zur Verfügung und erlaubten, die gewonnenen Resultate nicht nur bedeutend exakter wiederzugeben, sondern auch wesentlich zu erweitern. Denn es hat sich gezeigt, dass die grosse Genauigkeit der Messungen die zur Erklärung der Erstarrungserscheinungen notwendige Kenntnis der thermischen Daten, wie Schmelzwärme, spezifische Wärmen usw., aus den Erstarrungskurven direkt zu ermitteln gestattet. Die Ableitung dieser Werte ist zunächst an einer Reihe reiner Salze eingehend studiert worden und das Ergebnis in dem hier vorliegenden ersten Teil der Arbeit mit einer ausführlichen Beschreibung der Arbeitsweise wiedergegeben. Der in Kürze folgende zweite Teil wird die Schmelzdiagramme einiger binärer Salzgemische, die dabei früher beobachteten Gesetzmässigkeiten in der Zusammensetzung der Eutektika und den Zusammenhang der thermischen Beziehungen behandeln.

Die Möglichkeit, die thermischen Eigenschaften der Salze direkt aus ihren Erstarrungskurven abzuleiten, haben inzwischen schon Tam-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2357 (1903).

mann und seine Mitarbeiter[1]) erörtert und praktisch in einer Schätzungsmethode der Schmelzwärmen zu verwerten gesucht. (Inwieweit diese Schätzungsmethode mit der hier gegebenen Messmethode im Einklang steht, wird unten näher erörtert werden.) Sie ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil die kalorimetrischen Bestimmungen derselben empfindliche experimentelle Schwierigkeiten darbieten.

Denn schon die Messung der spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen hoch schmelzender Metalle erfordert ganz besondere Vorrichtungen und Vorsichtsmassregeln, namentlich in der geeigneten Aufstellung des Kalorimeters gegenüber dem zur Erhitzung dienenden Ofen, in der Vermeidung von Wärmeverlusten beim Einsenken des Körpers in das Kalorimeter und zur Verhütung des Verspritzens und Verdampfens der Kalorimeterflüssigkeit. Sie werden für Salze, soweit es nicht möglich ist, sie in geschlossenen Gefässen zu erhitzen, noch gesteigert durch die Schwierigkeiten, denen man bei der Wahl der Kalorimeterflüssigkeit begegnet, da Wasser wegen seiner lösenden Kraft meist nicht anwendbar ist, die in Frage kommenden niedrig siedenden Flüssigkeiten sich beim Einsenken der heissen Substanz fast stets entzünden, höher siedende, wie Anilin usw., wiederum ihre spezifische Wärme selbst zu leicht ändern.

Demgegenüber ist die Bestimmung der Daten aus der Abkühlungskurve ausserordentlich einfach und liefert nach dem vorliegenden Verfahren Resultate von grosser Genauigkeit, wie im folgenden näher beschrieben werden soll.

Lässt man ein Salz von einer Temperatur über seinem Schmelzpunkt an abkühlen, notiert in bestimmten Zeitintervallen die Temperatur der Schmelze und stellt die erhaltenen Punkte graphisch in der Temperatur-Zeitebene dar, so erhält man die Abkühlungskurve, die seit den Versuchen von Le Chatelier[2]) zur genauen Bestimmung der Schmelzpunkte dient. Ihre Form entspricht bei reinen Salzen meist der in Fig. 1 wiedergegebenen, deren Ast ab das Abkühlen der flüssigen Schmelze, bd das Konstantbleiben der Temperatur während der Erstarrung, de das weitere Abkühlen der festen Substanz darstellt. Tammann und seine Mitarbeiter[3]) haben ausführlich dargetan, weshalb das Kurvenstück bd nicht, wie es theoretisch der Fall sein müsste, horizontal geradlinig verläuft, sondern bis c allmählich, dann schneller abfällt und wie durch eine einfache Konstruktion die theoretische Kurve, insbe-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 215.
[2]) Bull. Soc. Chim. **47**, I, 300.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 218; **47**, 290.

sondere die wirkliche Zeit der Erstarrung des Körpers aus der praktisch gefundenen abgeleitet werden kann. Die mit Hilfe dieser Konstruktion bei verschiedenen Körpern erzielten Resultate lassen sich, wie meine Versuche ergaben, dann miteinander vergleichen, wenn die äussern Bedingungen vollständig dieselben sind, da von ihnen der Verlauf der Kurve zum grossen Teile abhängt.

Denn je nach der Wahl dieser Bedingungen nehmen die Abkühlungskurven eine verschiedene Form an. Im allgemeinen lassen sich hierin zwei Fälle unterscheiden. Einmal kann man, wie es gewöhnlich geschieht, die Schmelze durch sprungweise Entziehung der ganzen Wärme oder eines Teils derselben abkühlen, indem man die Schnelligkeit der Abkühlung nur regelt durch Einbringen des Tiegels mit der Schmelze in ein Gefäss aus einem die Wärme schlecht leitenden Material. Eine andere Art der Abkühlung, die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt, wird hervorgerufen durch sukzessive, gleichmässige geringe Abnahme der Wärmezufuhr von dem Ofen her, in dem der Körper zuvor geschmolzen wurde.

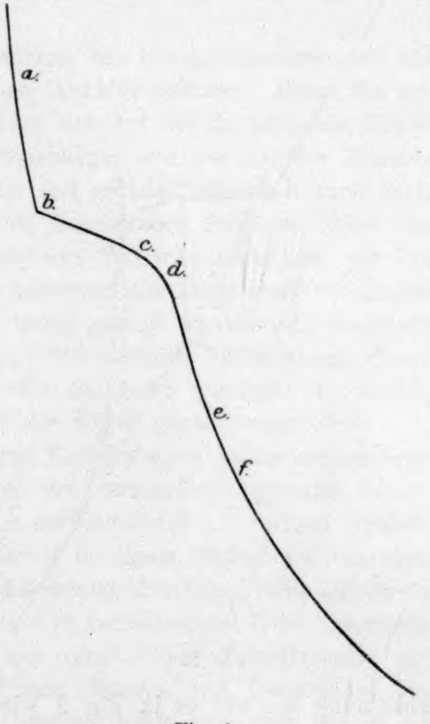


Fig. 1.

Die in beiden Fällen erhaltenen Abkühlungskurven sind prinzipiell unterschieden. Denn in der ersten Methode hängt die Abkühlungsgeschwindigkeit, abgesehen von den allgemeinen äussern Bedingungen, die in den verschiedenen Fällen gleich gehalten werden können, ab von der Temperaturdifferenz der Schmelze und der Umgebung derart, dass die Abkühlung umso schneller erfolgt, je grösser diese Differenz ist. Weiter ändert sie sich vor und nach der Erstarrung. Denn da die Abkühlung durch den Wärmefluss bedingt wird, bzw. in gleichen Zeiten unter gleichen Bedingungen dieselben Wärmemengen abgegeben werden,

ist die Geschwindigkeit umso kleiner, je mehr die spezifische Wärme wächst. Im Punkte der Erstarrung ändert sich aber ausnahmslos die spezifische Wärme, und zwar ist stets die der flüssigen Substanz grösser als die der festen, bei Salzen meist um einen bedeutenden Betrag. Es bilden also die Kurvenäste *ab* und *ef* (Fig. 1) vor und nach der Erstarrung keinen einheitlichen Kurvenzug. Das Stück *bd* der Kurve ist bei diesen Bestimmungen je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Grösse der beim Übergange der flüssigen in die feste Phase entwickelten Wärmemenge mehr oder weniger stark geneigt, ebenso wie das Kurvenstück *de*, dessen Ende in Fällen schneller Abkühlung nur schwer bestimmt werden kann, da es mehr und mehr in die Kurve *ef* übergeht.

Wesentlich anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Abkühlung nach der zweiten Methode. Hier ist es möglich, jede beliebige Geschwindigkeit der Temperaturabnahme hervorzurufen und demnach die Abkühlung unabhängig zu machen von der Temperaturdifferenz der Schmelze und der Umgebung, sowie von den spezifischen Wärmen. Denn bei genügend langsamer Abnahme der Wärmezufuhr folgt die Temperatur der Schmelze vollkommen gleichmässig der Aussentemperatur. Stellt diese graphisch eine gerade Linie dar, was sich ohne besondere Schwierigkeiten innerhalb grosser Temperaturintervalle erzielen lässt, so gilt dasselbe für die Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze sowohl vor wie nach der Erstarrung. Demnach gestaltet sich die graphische Darstellung der Abkühlung so, wie es in Fig. 2 wiedergegeben ist. In dieser Kurve bedeutet die gerade Linie *ae* die Abkühlung des Ofens, bzw. der ihr folgenden Schmelze, und alles, was rechts von der Linie liegt und durch *bcde* begrenzt ist, den gesamten Wärmeanteil, der durch die Erstarrung der Substanz gewonnen wurde.

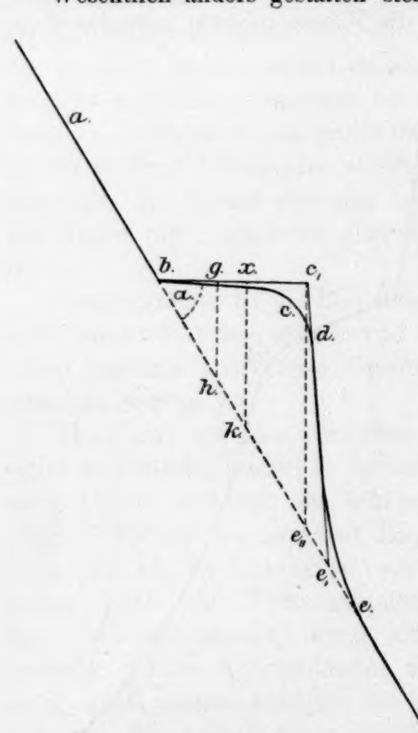


Fig. 2.

Messungen in diesem Falle können deshalb sehr vorteilhaft ausgeführt werden, weil die Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze aus der eventuell vorher aufzunehmenden Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens von vornherein unzweideutig bekannt ist. Bei der ersten Methode müsste die Temperaturabnahme während der Erstarrung, also auf dem Stücke *bc* aus der Abkühlungsgeschwindigkeit der festen Substanz nach dem Punkte *e*, d. h. nach dem Verschwinden der durch die Erstarrung hervorgerufenen Verzögerung dieses Temperaturabfalles berechnet werden. Da der Punkt *e* mit wachsender Abkühlungsgeschwindigkeit unschärfer und weiter herabgedrückt wird, ist der Verfolg der Kurve innerhalb grösserer Temperaturintervalle geboten und liefert etwas voneinander abweichende Daten. Da aber gerade die Bestimmung der gewonnenen Wärmemenge von der Kenntnis der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, machen sich schon bei annähernder Messung diese Fehler unangenehm bemerkbar.

Des weitern basiert die Berechnung der Erstarrungswärme auf der genauen Kenntnis der theoretischen Abkühlungskurve. Denn die gesamte entwickelte Wärmemenge muss sich auf der theoretischen Kurve wiederfinden ohne Verlust und unabhängig von der Art der Wärmeabgabe. Ihr Verlauf lässt sich hier mit grösster Sicherheit auch nach unten hin nach der Tammannschen Konstruktion festlegen. Denn das Stück *de* ist scharf gegen *ef* abgegrenzt und wird nicht nur, wie bei der freien Abkühlung durch einen konvexen und einen konkaven Bogen gebildet, sondern fällt, wie weiter unten gezeigt werden soll, innerhalb grosser Zeitintervalle geradlinig ab. Die einfache Verlängerung dieser Geraden nach oben und unten, sowie die durch *b* gelegte Horizontale würden dem theoretischen Verlauf der Kurve genau entsprechen.

Bevor auf die sich ableitenden Berechnungen näher eingegangen wird, soll eine kurze Beschreibung des verwandten Apparates folgen.

Die Salze wurden in dem durch die Kurbel *a* (Fig. 3) vertikal verstellbaren Heraeusschen Platinfolieofen *A* in einem Platintiegel von stets gleicher Grösse und gleichem Gewichte erhitzt. Der Tiegel ruhte auf einem Porzellanrohr *b*, das auf dem Dorne *c* in verschiedener Höhe festgestellt werden konnte. Neben ihm lag ein durch dünne Porzellanrohre geschütztes Platinrhodiumelement *d* zum Messen und Vergleichen der eigentlichen Ofentemperatur. Ein zweites führte von oben her in die Mitte des Ofens und konnte durch Heben des Tiegels in die Schmelze eingesenkt werden, ebenso wie der Platinrührer *f*. Die Lötstelle dieses Thermoelementes tauchte ungeschützt in die Schmelze ein, die Enden wurden in den Gefässen *g* auf 0° erhalten. Der obere Deckel des

Ofens war mit einem Glimmer-, bzw. Glasfenster *i* versehen, durch das man mittels des Spiegels *h* das Innere des Ofens überblicken konnte. Für den Fall, dass Unterkühlung eintreten sollte, wurde im Augenblicke der Erstarrung eine — in der Zeichnung fortgelassene — Platinnadel, die neben dem Rührer durch ein dünnes Porzellanrohr hindurchging, in den Tiegel gesenkt, wieder nach oben gezogen und mit dem hängengebliebenen erstarrenden Substanzpartikelchen abermals gesenkt. Diese Impfung reichte in allen Fällen aus, eine Unterkühlung vollständig zu verhindern. Durch ein, ebenfalls in der Zeichnung nicht wiedergegebenes, von unten kommendes Porzellanrohr, konnte das Innere des Ofens mit beliebigen Gasen gefüllt werden.

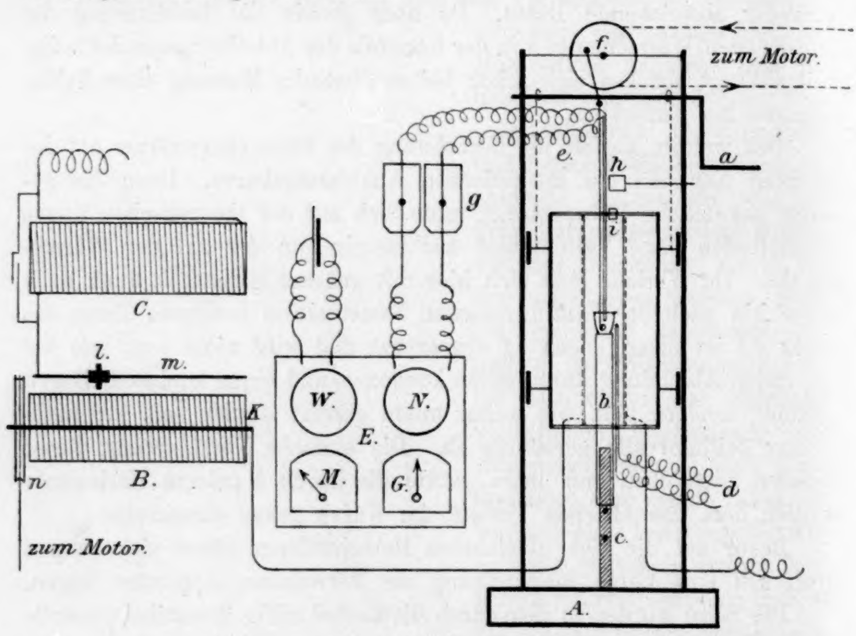


Fig. 3.

Den Ofen speiste ein einer Akkumulatorenbatterie entnommener Strom von 220 Volt. Die Spannung blieb während der Versuche konstant, so dass eine sie ausgleichende Vorrichtung entbehrlich wurde. Zur Verringerung der Stromzufuhr bei der Abkühlung diente der Widerstand *B*. Dieser bestand in einer drehbaren Trommel *K*, die mit starkem Nickelindraht gleichmässig spiralförmig umsponnen war. Gegen diese Spirale drückte die federnde Stange *m* die Kontaktrolle *l*, die der Spirale bei der Drehung der Trommel folgte. Die Stromzuführung geschah durch die Welle in *K*, die Abführung durch die isoliert ange-

brachte Stange *m*. Der Antrieb erfolgte mit dem Rade *n* durch einen mit einem Gasregulator nach Smale[1]) versehenen Heissluftmotor, der mit verschiedenen Vorgelegen eine Umdrehung in jeder beliebigen Zeit von einer Minute abwärts gestattete. Die Grösse des Widerstandes war so bemessen, dass ein einmaliges Abrollen eine Temperaturerniedrigung von ca. 300° hervorbrachte. War eine weitere Abkühlung notwendig, so wurde der Widerstand nach dem durch ein Glockensignal angezeigten Ablauf durch einen gleichen nicht beweglichen *C* ersetzt und von neuem benutzt.

Zur Messung der Potentialdifferenz des Platin-Rhodiumelementes diente die Lindecksche[2]) Kompensationsschaltung *E*. Die Voltempfindlichkeit des hierzu verwandten Zeigergalvanometers *G* betrug für einen Teilstrich von 1·5 mm Länge 0·000027 Volt, die sich, da die Ablesung über Spiegelglas erfolgt, auf $^1/_{10}$ genau schätzen liessen. Dies entspricht bei den angewandten Temperaturen etwa 0·4°. Genauere Messung auf $^1/_{100}$° liess sich zwar durch Ersetzen des Zeigergalvanometers durch ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer leicht ermöglichen, erwies sich aber als vollkommen zwecklos.

Orientierende, sowie Kontrollmessungen während der Versuche mit dem ausserhalb des Tiegels liegenden zweiten Thermoelement wurden direkt an einem in der Zeichnung nicht berücksichtigten Siemens & Halskeschen Pyrometer-Galvanometer abgelesen. Die Empfindlichkeit betrug pro Grad 0·0001 Volt, die ebenfalls auf $^1/_{10}$ genau über Spiegelglas geschätzt werden konnten.

Die Abkühlung wurde im allgemeinen so reguliert, dass die Temperaturabnahme pro eine Minute ca. 1 bis 4° betrug. Dabei zeigte sich die Abnahme innerhalb des in Frage kommenden geringen Temperaturintervalls von Minute zu Minute bis auf wenige Zehntelgrade konstant. Die Abweichung wurde bei der Berechnung der Abkühlungsgeschwindigkeit in Betracht gezogen. Die Korrektion der gefundenen Werte auf die Skala des Luftthermometers war im vorliegenden Falle entbehrlich, da es sich nur um Vergleiche handelt. Sie wird jedoch später angegeben werden.

Die Ablesungen erfolgten im allgemeinen von 30 zu 30 Sekunden, doch lässt sich durch öfteres Ablesen, namentlich im Augenblicke der Erstarrung und nach der Erstarrung, die Genauigkeit der Resultate bedeutend erhöhen. Die Dauer der Erstarrung betrug zwischen 500 und 1800 Sekunden, der Temperaturabfall des Ofens in dieser Zeit 30 bis 60°. Die aufgenommenen Abkühlungskurven wurden durch die Erwärmungs-

---

[1]) Wied. Ann. **57**, 219. [2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 285.

kurven kontrolliert, doch zeigen beide, wie auch schon von Tammann[1]) nachgewiesen ist, unter den vorliegenden Umständen keine Abweichungen.

Die erhaltenen Daten wurden zur Konstruktion der theoretischen Zeitdauer der Erstarrung in Koordinatenpapier eingetragen in dem Grössenverhältnis, dass zehn Temperaturgrade etwa 30 mm, fünfzehn Zeitsekunden 2 mm einnahmen. Die so gefundenen Zeitwerte wichen nicht mehr als 0·5 bis 1 % voneinander ab. Die Mittelwerte aus drei Bestimmungen wurden als normal angesehen.

Die aufgenommenen Schmelzpunktskurven zeigen alle die in Fig. 2 dargestellte charakteristische Grundform, in der im wesentlichen nur die Grössenverhältnisse je nach der entwickelten Wärmemenge und die Abfallsgeschwindigkeiten der Linie cd je nach der Natur der Substanz variabel sind. Die zahlenmässige Ableitung dieser Veränderungen soll im folgenden an einer Reihe von Versuchen veranschaulicht werden.

Den einfachsten Fall einer Versuchsreihe bildet die Abkühlung verschiedener Mengen ein und derselben Substanz unter gleichen äussern Bedingungen. Ein derartiges Beispiel, Erstarrungskurven von $NaCl$, ist in Fig. 4 wiedergegeben. Darin bedeutet m die Menge Substanz in

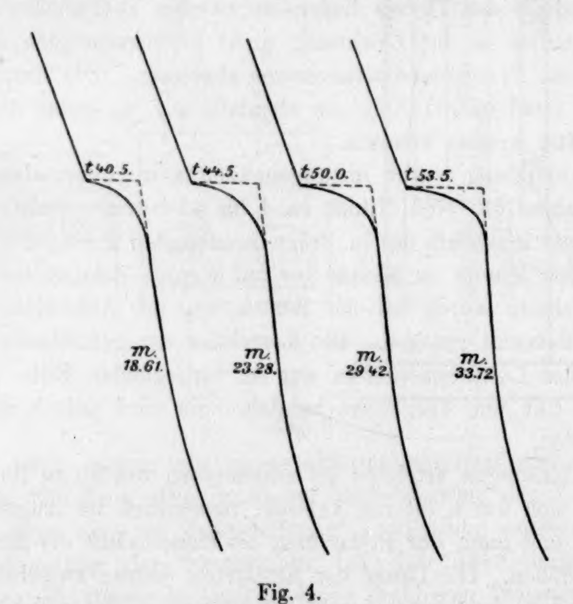


Fig. 4.

Grammen, t die Erstarrungszeit in halben Minuten, g die Abkühlungsgeschwindigkeit gleich 4·4. Es zeigt sich, dass die Erstarrungszeit mit

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 223.

der Vermehrung der Substanzmengen wächst, derart, dass sich die Quadrate der Zeiten verhalten wie die Mengen, oder dass die Gleichung gilt:

$$\frac{m}{m_1} = \frac{t^2}{t_1^2}. \tag{1}$$

Sie findet im folgenden ihre Erklärung: Die Wärmemenge, welche bei der Erstarrung abgegeben wird, ist gerade so gross, dass die Substanz auf der Temperatur bc, kostant bleibt. Sie muss also die Verringerung der Wärmezufuhr auf dem Stücke $be_{\prime\prime}$, die als gleichförmig bezeichnet werden kann, kompensieren. Erhält nun z. B. die Wärmemenge 1 die Substanz eine Zeit bg konstant, so wird die doppelte Wärmemenge die Zeit, etwa bis zum Punkte x vergrössern. Dieser Punkt lässt sich berechnen in der Erwägung, dass die zugefügten Wärmemengen den Flächen bgh, bzw. bxk proportional sind, so dass sich verhalten:

$$\frac{\text{Zugeführte Wärmemenge} = 1}{\text{Zugeführte Wärmemenge} = 2} = \frac{bgh}{bxk}.$$

Die Grösse des Dreiecks bgh ist gleich $\frac{1}{2} bg . bh$, oder wenn man bg mit t_1 bezeichnet und dann $bh = t_1 \operatorname{tg} \alpha$ setzt, gleich $\frac{1}{2} t_1^2 \operatorname{tg} \alpha$ und ebenso bxk, wenn $bx = t_2$ genannt wird, gleich $\frac{1}{2} t_2^2 \operatorname{tg} \alpha$. Diese Werte in obige Gleichung eingesetzt, ergibt:

$$\frac{\text{Zugeführte Wärmemenge} = 1}{\text{Zugeführte Wärmemenge} = 2} = \frac{t_1^2}{t_2^2},$$

d. h. die zugeführten Wärmemengen verhalten sich wie die Quadrate der Erstarrungszeiten. Dies stimmt mit der obigen Gleichung überein, da für jede zugeführte Wärmeeinheit eine bestimmte Menge sich ausscheidender Kristalle gesetzt werden kann. Es lässt sich alsdann die für die Masseneinheit notwendige Erstarrungszeit berechnen zu:

$$t_1 = \sqrt{\frac{t^2}{m}}. \tag{2}$$

Eine Reihe dieser t_1-Werte für verschiedene Salze in verschiedenen Mengenverhältnissen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ihre Konstanz für die einzelnen Salze lässt die Richtigkeit der obigen Gleichung erkennen.

Tabelle 1.

	g	t gef.	t_1 ber.
NaCl	18·61	40·5	9·389
„	23·28	44·5	9·224
„	29·42	50·0	9·219
„	31·45	52·0	9·272
„	33·72	53·5	9·215

	g	t gef.	t_1 ber.
KCl	23·63	40·5	8·332
„	27·02	43·5	8·370
„	31·13	46·5	8·335
$SrCl_2$	32·15	17·0	2·997
„	41·32	19·0	2·956

Sie fallen umso höher aus, je grösser die Wärmemenge ist, welche die Masseneinheit abzugeben vermag, und würden dieser Wärmemenge, d. h. der Schmelzwärme nur dann direkt proportional sein, wenn die hervorgebrachte Temperaturerhöhung unabhängig wäre von dem zu erhitzenden Material. Dieses bedarf aber mit steigender spezifischer Wärme einer grössern Wärmezufuhr zur Erhitzung innerhalb desselben Temperaturintervalls. Dementsprechend wird innerhalb derselben Zeit bei Stoffen mit hoher spezifischer Wärme eine grössere Wärmemenge verbraucht als bei solchen mit niederer spezifischer Wärme, bzw. muss in der Zeiteinheit im ersten Falle eine grössere Substanzmenge auskristallisieren als im zweiten. Die Gesamtdauer der Kristallisation für die Masseneinheit nimmt also mit dem Steigen der spezifischen Wärmen ab. Die Versuche bestätigen diese Voraussetzung und lassen die Gleichung ableiten:

$$\frac{t_{1a}}{t_{1b}} = \frac{\frac{\lambda_a}{c_a}}{\frac{\lambda_b}{c_b}}, \tag{3}$$

in der t_1 wiederum die Erstarrungszeit der Masseneinheit, λ die Schmelzwärme und c die spezifische Wärme bedeutet.

Diese Gleichung unterscheidet sich von der von Tammann[1]) und seinen Mitarbeitern gegebenen, nach welcher die Schmelzwärmen dem Produkt: $\frac{ad}{g}\,\frac{dT}{dz}$ (ad = Erstarrungszeit, g = Menge des Salzes in Grammen, $\frac{dT}{dz}$ = Abkühlungsgeschwindigkeit) proportional sind, abgesehen von den Abkühlungsgeschwindigkeiten einerseits dadurch, dass unter den vorliegenden Bedingungen die Menge des kristallisierenden Stoffes nicht der Erstarrungszeit, sondern dem Quadrate derselben proportional gesetzt werden musste, anderseits die spezifischen Wärmen berücksichtigt wurden.

In den meisten Fällen empfiehlt es sich nicht, die Salze, wie es in den bisher angeführten Beispielen geschehen ist, unter völlig gleichen Bedingungen mit gleicher Geschwindigkeit abzukühlen. Besonders, wenn

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 221.

das Verhältnis $\frac{\lambda}{c}$ innerhalb grösserer Bereiche variiert, tut man gut, die Geschwindigkeit der Abkühlung entsprechend zu ändern. Damit vergrössern, bzw. verkleinern sich natürlich auch die Werte von t, und es wird notwendig, sie zum Vergleich auf die Geschwindigkeit 1 abermals zu reduzieren.

Eine Vergrösserung der Abkühlungsgeschwindigkeit g bedeutet auf einem beliebigen Punkte der Erstarrungskurve eine Zunahme der Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Aussentemperatur. Wird diese aber grösser, so muss auch der Schmelze eine entsprechend grössere Wärmemenge zugeführt werden, um sie auf der Schmelztemperatur konstant zu erhalten und zur Hergabe dieser Wärmemenge mehr Substanz auskristallisieren. Hierdurch wird die Gesamtdauer der Kristallisation proportional verkürzt. Nennt man die Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Ofentemperatur a, so ist also:

$$\frac{t}{t_1} = \frac{a_,}{a}. \tag{4}$$

a ist gleich $c_, e_{,,} = bc_, \operatorname{tg} \alpha$ (Fig. 2) und (da $bc_, = t$ und $\operatorname{tg} \alpha = g$ ist) auch gleich $t.g$, dann ist $t_1^2 = \frac{t^2 g}{g_,}$ und, wenn $g_, = 1$ gesetzt wird:

$$t_1 = \sqrt{t^2 g}. \tag{5}$$

Die mit den verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten erzielten Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die geringen Differenzen der berechneten t_1-Werte, d. h. also der auf die Abkühlungsgeschwindigkeit 1 bezogenen Erstarrungszeiten der Masseneinheit, beweisen die Gültigkeit der Berechnungen.

Tabelle 2.

	m	Umdrehungen des Abrollwiderstandes ca. Sek.	g	t	t_1
$NaCl$	18·65	26	3·934	42·5	19·52
„	30·59	28	3·44	57·5	19·29
„	31·45	25	4·125	54·0	19·55
„	31·75	24	4·31	52·5	19·35
„	33·72	30	3·371	61·0	19·29
„	33·72	21	4·400	53·5	19·33
„	33·72	17	4·875	50·3	19·20
KCl	27·02	21	4·40	43·5	17·56
„	27·23	20	4·49	43·0	17·46
„	31·34	27	3·61	50·8	17·34
„	31·13	21	4·40	46·5	17·48

	m	cm / Sek.	g	t	t_1
$SrCl_2$	32·15	21	4·400	17·0	6·288
„	39·61	18	4·700	18·6	6·401
„	54·20	20	3·964	24·0	6·491

Die bisherigen Berechnungen gestatten es, einen relativen Wert für das Verhältnis $\frac{\lambda}{c}$ zu ermitteln. Für die Bestimmung der Schmelzwärmen bedarf man noch eines solchen für die spezifische Wärme c. Er lässt sich aus der Geschwindigkeit ableiten, mit welcher die Substanz sich nach der Erstarrung abkühlt. (Diese Geschwindigkeit wird im Gegensatz zu der Geschwindigkeit vor der Erstarrung g mit v bezeichnet werden.) Könnte sich die Substanz von c aus frei abkühlen, so wäre die Geschwindigkeit der Abkühlung bedingt durch die Art der Wärmefortführung, die Grösse der Wärmemenge, bzw. der Masse und spezifischen Wärme und die Differenz der Schmelze und der Aussentemperatur. Wird jedoch Wärme von aussen zugeführt, so wirkt diese verzögernd auf die Abkühlung, und zwar in um so höherm Masse, je weniger Wärme dem Körper zugeführt werden muss, um ihn zu erwärmen, bzw. je geringer seine Masse und seine spezifische Wärme ist. Anderseits wird sich die Differenz der zu- und abfliessenden Wärmemengen verhältnismässig um so viel schneller ausgleichen, je grösser sie ist, und demgemäss der Körper um so schneller sich abkühlen, je höher das Temperaturintervall $c, e_{,,}$ (Fig. 2) ist. Innerhalb der beschränkten, hier vorliegenden Temperaturintervalle ergab sich dementsprechend das Verhältnis der Abkühlungsgeschwindigkeiten nach der Erstarrung proportional den pro Grad abzugebenden Wärmemengen und proportional dem Temperaturintervall $c, e_{,,} = a$, so dass die Gleichung besteht:

$$\frac{v}{v_{,}} = \frac{m c a}{m c a_{,}}. \tag{6}$$

Wird a, wie oben, gleich tg gesetzt, so ergibt sich:

$$\frac{c}{c_{,}} = \frac{\frac{v}{m t g}}{\frac{v_{,}}{m_{,} t_{,} g_{,}}}. \tag{7}$$

Hierin ist m, t, g mit Sicherheit bekannt, die Werte für v müssen aus den gefundenen Kurven entnommen werden. Sie sind gleich dem in der Zeiteinheit erfolgenden Temperaturabfall auf dem Stücke ce und können mit grösster Schärfe festgelegt werden, weil dieser Abfall innerhalb mehrerer Zeiteinheiten bei den hier angewandten grössern Substanzmengen und geringen Geschwindigkeiten ausnahmslos geradlinig ver-

läuft, wie folgende Beispiele zeigen mögen, in denen Δ die von Ablesung zu Ablesung erfolgte Temperaturerniedrigung bedeutet:

Tabelle 3.

KCl. 31·34 g 15 Sekunden Ablesung.

T	Δ	T	Δ	T	Δ
751·1		733·6	3·1	705·7	3·1
750·2	0·9	730·5	3·1	702·6	3·1
749·3	0·9	727·4	3·1	699·9	2·7
748·4	0·9	724·3	3·1	697·8	2·1
746·6	1·8	721·2	3·1	696·6	1·8
744·5	2·1	718·1	3·1	694·2	1·8
742·4	2·1	715·0	3·1	692·4	1·8
739·8	2·6	711·9	3·1	690·9	1·5
736·7	3·1	708·8	3·1	689·4	1·5

$SrCl_2$. 54·20 g. 15 Sek. Abkühlung.

T	Δ	T	Δ	T	Δ
886·1		875·0	1·7	859·7	1·7
885·3	0·8	873·3	1·7	858·0	1·7
884·2	1·1	871·6	1·7	856·3	1·7
883·1	1·1	869·9	1·7	854·6	1·7
882·7	1·4	868·2	1·7	852·9	1·4
881·3	1·4	866·5	1·7	851·5	1·4
879·9	1·4	864·8	1·7	850·1	1·4
878·4	1·5	863·1	1·7	849·0	1·1
876·7	1·7	861·4	1·7	848·2	0·8

Hiernach beträgt die maximale Abkühlungsgeschwindigkeit für KCl 3·1° (15 Sek.), für $SrCl_2$ 1·7°. Die unter Benutzung dieser Grössen sich berechnenden Werte für $\frac{v}{mgt}$ finden sich in der Tabelle 4 in der letzten Kolonne. Ihre Konstanz für die einzelnen Stoffe lässt die Genauigkeit der Methode erkennen.

Tabelle 4.

	m	g	t_1	v	$\frac{v}{mgt}$
$NaCl$	30·59	3·44	19·3	12·0	5907
„	31·75	4·31		15·7	5943
„	33·72	3·371		13·0	5926
„	33·72	4·40		16·9	5900
				Mittel	5916
KCl	31·34	3·61	17·4	9·0	4572
„	23·53	4·07		7·65	4591
„	27·23	4·49		9·75	4583
				Mittel	4582
$SrCl_2$	54·2	3·964	6·4	5·00	3637
„	39·6	4·700		4·40	3693
„	32·15	4·40		3·3	3644
				Mittel	3644

	m	g	t_1	v	$\frac{v}{mgt}$
$CaCl_2$	39·75	3·25	11·87	6·50	4238
„	39·95	3·58	11·38	7·00	4302
				Mittel	4270
$BaCl_2$	59·25	4·49	5·92	7·0	4445

Es bedarf nunmehr nur noch der Kenntnis der spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen eines Salzes, um diejenigen aller andern daraus nach Gleichung (7) und der aus (3) und (7) zusammengezogenen und vereinfachten Gleichung:

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_b} = \frac{\frac{v_a}{m_a g_a}}{\frac{v_b}{m_b g_b}} \tag{8}$$

berechnen zu können.

Eine Anzahl solcher Berechnungen gibt die Tabelle 5 wieder. Um zu zeigen, dass sie einwandsfrei sind, wurden ihnen verschiedene Schmelzwärmewerte, die in der unten zu beschreibenden, ziemlich schwierigen und umständlichen Weise kalorimetrisch ermittelt sind, zugrunde gelegt, nämlich:

λ $NaCl$ = 123·5
λ KCl = 86·0
λ $SrCl_2$ = 25·6

Die Abweichungen der berechneten Werte von diesen gefundenen betragen, wie ersichtlich, unter Zugrundelegung von $NaCl$ oder KCl meist unter $\pm 0·5\%$, von $SrCl_2$ bis $1\frac{1}{2}\%$.

Tabelle 5.

Unter Zugrundelegung von

	λ $NaCl$ = 123·5	λ KCl = 86·0	λ $SrCl_2$ = 25·6
	ergibt sich für λ:		
KCl	86·22	86·0	87·16
$NaCl$	123·5	123·2	124·8
$SrCl_2$	25·32	25·25	25·6
$CaCl_2$	53·74	53·52	54·58
$BaCl_2$	27·42	27·30	27·80

Es zeigt sich also, dass es möglich ist, aus den nach dem oben geschilderten Verfahren gewonnenen Erstarrungskurven die Werte für λ (Schmelzwärme) und c (spezifische Wärme) des erstarrenden Körpers zu berechnen, sofern eine in derselben Weise aufgenommene Abkühlungskurve eines Salzes, für welches diese Werte bereits bekannt sind, zum Vergleich vorliegt. Demnach würde sich die Bestimmung in einem

beliebigen Falle folgendermassen gestalten. Eine gewogene Menge eines in der Tabelle 5 aufgeführten Salzes wird in dem in Frage kommenden Ofen eingeschmolzen und seine Erstarrungskurve aufgenommen, aus deren graphischer Darstellung die Werte von t_r (wahre Erstarrungszeit der Masseneinheit) nach Gleichung (2), von g (Abkühlungsgeschwindigkeit vor der Erstarrung) und v (Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Erstarrung) ermittelt werden. Sie sind nebst den aus der Tabelle 5 zu entnehmenden Werten für c, bzw. λ als Konstanten einzusetzen. Alsdann wird die Erstarrungskurve des zu untersuchenden Körpers aufgenommen, in gleicher Weise, wie oben, $t, g,$ und v ermittelt und diese Werte ebenfalls in die Gleichung eingesetzt, in der nunmehr die gesuchten Grössen λ, bzw. c die einzigen Unbekannten sind.

Die direkten kalorimetrischen Bestimmungen der Schmelz- und spezifischen Wärmen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Auf den Ofen A (Fig. 3) wurde nach Entfernung des Rührwerkes und der Tiegelaufstellvorrichtung ein Deckel b (Fig. 5) aufgeschraubt, an dem zwei Porzellanrohre befestigt waren. Das eine weitere a reichte bis über die Mitte des Ofens und umschloss in seinem obern Teile das zur Aufnahme der Substanz dienende Platingefäss d und das Thermoelement e. Das zweite engere führte durch den Deckel hindurch und war mittels einer horizontal beweglichen Klappe f verschliessbar. Das Platingefäss d hing mit dem Bügel in einem Platindraht g. Mittels der in der Nebenfigur vergrössert dargestellten einfachen Fallvorrichtung konnte es durch Umlegen des Drahtes h durch das Rohr c hinabgeworfen werden.

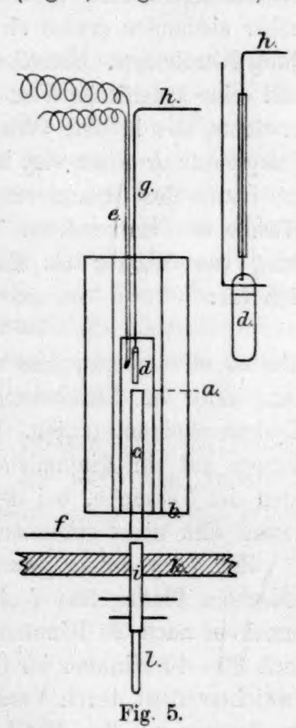


Fig. 5.

Das Kalorimeter wurde auf einem auf Schienen gleitenden Wagen direkt unter den Ofen geschoben. Es war oben mit Asbestplatten k bedeckt, die Öffnungen für ein direkt unter das Porzellanrohr c reichendes Asbestrohr i, für den Rührer und das Thermometer hatten. Das ebenfalls mit Klappe versehene Asbestrohr i reichte weiter durch die beiden Hartgummideckel der Kalorimetergefässe hindurch und trug unten einen Metallring, in den schwach federnd ein kleines cylindri-

Platingefäss so eingesetzt war, dass es der geringsten Belastung nachgab. Es hatte den Zweck, das Gefäss *d* vor dem direkten Fallen in die Kalorimeterflüssigkeit zu schützen und die Flüssigkeit nach dem Herabsinken von obenher plötzlich zutreten zu lassen, wodurch Dampfbildung vermieden ist.

Der Wasserwert des Kalorimetergefässes, des Rührers, des Thermometers und des Gefässes *i* wurde vorher bestimmt. Die Wärmewerte des Platingefässes *d* wurden für die in Frage kommende Temperatur jedesmal kontrolliert. Eine Wärmeaufnahme aus dem Ofen, in der Zeit, in welcher das Kalorimeter unter denselben geschoben werden musste, war in keinem Falle zu beobachten, da die Operation nur wenige Sekunden in Anspruch nahm. Die Korrektion auf Wärmeaufnahme aus der Umgebung während der Abkühlung der Schmelze war ebenfalls wegen der Schnelligkeit dieser Abkühlung meist zu vernachlässigen.

Als Kalorimeterflüssigkeit war aus den oben angeführten Gründen Wasser und niedrig siedende Flüssigkeiten nicht verwendbar. Von den höher siedenden erwies sich als am geeignetsten und kam zur Verwendung Nitrobenzol. Dasselbe wurde vor jedem Versuche frisch destilliert und seine spezifische Wärme durch Einfallenlassen eines grössern Platingewichts, das in dem Ofen auf die für den Versuch in Frage kommende Temperatur erwärmt war, bestimmt. Sie betrug anfangs 0·3679 und stieg im Laufe der Gesamtversuche auf maximal 0·3800. Die spezifische Wärme des verwendeten iridiumhaltigen Platins wurde unter Anwendung von Wasser als Kalorimeterflüssigkeit kontrolliert. Sie ergab sich für:

600°	0·03369
750°	0·03430

Hierbei sei bemerkt, dass das Platin bei den Bestimmungen in höherer Temperatur im Nitrobenzol einen schwachen, bräunlichen Anflug von Kohleabscheidung erhielt. Derselbe lässt sich durch anfänglich stärkeres Rühren auf ein Minimalmass beschränken. Unterschiede in den Resultaten der Versuche, bei denen dieser Anflug heller oder dunkler war, liessen sich nicht erkennen.

Zur Verwendung gelangten etwa 3—4 g Substanz, die im Ofen im bedeckten Platingefäss *d* eingeschmolzen wurden. Sie nahmen im allgemeinen nach 20 Minuten eine konstante Temperatur an, wurden jedoch 30—40 Minuten im Ofen belassen. Das KCl zeigte hierbei einen Gewichtsverlust durch Verdampfen von 0·3—0·6 %, je nach der Höhe der Temperatur, das $NaCl$ eine halb so grosse Abnahme. Die Beträge wurden jeweils festgestellt und in Rechnung gesetzt. Alle Schmelzen blieben auch bei andauernden Versuchen vollkommen neutral.

Die Temperatur wurde mit dem Thermoelement e gemessen. Dasselbe zeigte eine um 8—9° höhere Temperatur als ein gleiches in die Schmelze eingesenktes Element, was berücksichtigt wurde. Die Schmelze selbst zeigte an allen Stellen dieselbe Temperatur.

Für jeden einzelnen Fall wurden drei Versuche angestellt, deren mittlere Ergebnisse in folgendem wiedergegeben sind:

	S. P.		c_1		c	λ
KCl	772·3	807—935°	0·2671	20—726°	0·1840	86·0
$NaCl$	804·3	839—932°	0·2724	20—775°	0·2373	123·5
$SrCl_2$	872·3	903—966°	0·2211	20—840°	0·1500	25·6

Es liegt nahe, nach Beziehungen der gefundenen Wärmewerte zueinander zu suchen. Dieselben werden später an einem grössern Material erörtert werden. Jedenfalls sei darauf hingedeutet, dass etwa die Aufstellung einer molekularen Schmelzwärme oder eine Ableitung im Sinne der Personschen Gleichung nicht direkt gefolgert werden kann.

Zusammenfassung.

Es wird zunächst die Abhängigkeit der Abkühlungskurven reiner Salze von den äussern Bedingungen untersucht, und dabei werden zwei Fälle unterschieden: die Abkühlung durch ganze oder teilweise Wärmeentziehung und die Abkühlung durch langsame sukzessive Abnahme der Wärmezufuhr. Die letztere gestattet, die Änderung der Kurve mit der Masse, Abkühlungsgeschwindigkeit und der thermischen Werte zahlenmässig zu verfolgen und daraus eine Methode zur Ermittlung dieser Werte aus den Abkühlungskurven aufzubauen. Zur Kontrolle der in dieser Weise gewonnenen Zahlen wurde eine direkte kalorimetrische Methode zur Ermittlung derselben ausgearbeitet und die mit ihr erzielten Resultate mit jenen übereinstimmend gefunden.

Es sei mir zum Schluss gestattet, Herrn Professor Dr. Ruff auch an dieser Stelle für die gütige Überlassung der wertvollen Apparate, sowie das der Arbeit jederzeit entgegengebrachte liebenswürdige Interesse zu danken.

Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.

Zur Kenntnis der Dampftension.

Von

H. v. Jüptner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Van der Waals hat[1]) eine empirische Beziehung zwischen Dampfdruck (P) und absoluter Temperatur (T) aufgestellt, in welcher auch der kritische Druck (P_k) und die kritische Temperatur (T_k) vorkommen. Sie lautet:

$$\log \frac{P_k}{P} = f \cdot \frac{T_k - T}{T},$$

oder bequemer:

$$\log \frac{P}{P_k} = f \cdot \frac{T - T_k}{T}. \tag{1}$$

Setzen wir hierin für übereinstimmende Drucke und Temperaturen $\Pi = \frac{P}{P_k}$ und $\Theta = \frac{T}{T_k}$, so können wir auch schreiben:

$$\log \Pi = f \frac{\Theta - 1}{\Theta} = f\left(1 - \frac{1}{\Theta}\right). \tag{1a}$$

Diese Gleichung wurde von Ramsay[2]) und von Guye und Mallet[3]) geprüft, welche fanden, dass für viele Substanzen im Mittel $f = 3{\cdot}1$ gesetzt werden könne, während für polymerisierte Substanzen sich für f ein grösserer Wert ergibt.

Später fand Happel[4]), dass f keine Konstante, sondern eine Funktion der reduzierten Temperaturen sei, sowie dass die Zustände der einatomigen Körper mit jenen der mehratomigen keineswegs korrespondieren. Leider erstrecken sich die Happelschen Studien im allgemeinen auf ein relativ kleines Temperaturintervall, so dass eine neuerliche Betrachtung der einschlägigen Verhältnisse wohl gerechtfertigt erscheint.

Betrachten wir zunächst das Fluorbenzol, so finden wir:

---

[1]) Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam **5**, 248 (1896—1897).

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 106 (1894).

[3]) Arch. sc. phys. et nature **13**, 1902.

[4]) Drud. Ann. **13**, 340 (1904).

Θ	$\frac{\Theta - 1}{\Theta}$	$\log \Pi$	$f = \frac{\Theta}{\Theta - 1} \cdot \log \Pi$
0·487	— 1·0540	— 3·2300	3·065
0·517	— 0·9342	— 2·8321	3·032
0·543	— 0·8747	— 2·5311	3·020
0·572	— 0·7482	— 2·2300	2·980
0·605	— 0·6529	— 1·9289	2·954
0·640	— 0·5625	— 1·6496	2·932
0·656	— 0·5243	— 1·5311	2·920
0·683	— 0·4641	— 1·3550	2·920
0·702	— 0·4245	— 1·2300	2·897
0·733	— 0·3643	— 1·0539	2·893
0·757	— 0·3210	— 0·9289	2·894
0·777	— 0·2870	— 0·8321	2·899
0·794	— 0·2594	— 0·7530	2·903
0·809	— 0·2361	— 0·6859	2·905
0·832	— 0·2151	— 0·6280	2·920
0·846	— 0·1822	— 0·5311	2·915
0·867	— 0·1534	— 0·4519	2·946
0·893	— 0·1198	— 0·3550	2·963
0·929	— 0·07643	— 0·2300	3·009
0·958	— 0·04384	— 0·1331	3·036
0·973	— 0·02775	— 0·0832	3·080
0·983	— 0·01729	— 0·0533	3·140
0·992	— 0·008065	— 0·0252	3·150
1·000	0	0	$\frac{0}{0}$

Die Werte von f schwanken also zwischen 2·893 und 3·150. Benutzt man den Mittelwert, $f = 2{\cdot}93$ und berechnet Π mittels der Gleichung:

$$\log \Pi = 2{\cdot}93 \frac{\Theta - 1}{\Theta},$$

so erhält man Zahlen, die mit der Beobachtung sehr gut übereinstimmen.

Für Quecksilber liegen leider keine einheitlichen, ein genügend grosses Temperaturintervall umfassenden Beobachtungen vor. Die von Regnault und von Hagen ermittelten Tensionen sind für niedere Temperaturen entschieden zu hoch ausgefallen, so dass wir statt derselben die von Hertz berechneten Werte wählen wollen; für mittlere Temperaturen benutzen wir die Beobachtungen von Young, für höhere Temperaturen endlich jene von Cailletet, Collardeau und Rivière, bei denen freilich der Dampfdruck nur auf 0·1 Atmosphären genau angegeben ist. Auch die kritischen Daten sind für Quecksilber nicht genau bekannt, so dass wir die von Happel berechneten Werte ($T_k = 1370^0$ und $P_k = 456$ Atm. $= 346560$ mm Quecksilbersäule) wählen müssen. Wir erhalten so:

Θ	$\frac{\Theta - 1}{\Theta}$	$\log \Pi$	$f = \frac{\Theta}{\Theta - 1} \cdot \log \Pi$
0·199	— 4·0251	— 9·2629 [1])	2·301
0·214	— 3·6728	— 8·8410 [1])	2·407
0·227	— 3·4053	— 7·7404 [1])	2·273
0·243	— 3·1152	— 7·1248 [1])	2·287
0·258	— 2·8759	— 6·5714 [1])	2·284
0·272	— 2·6764	— 6·0850 [1])	2·273
0·280	— 2·5714	— 5·8604 [1])	2·279
0·287	— 2·4843	— 5·6484 [1])	2·274
0·294	— 2·4014	— 5·4464 [1])	2·268
0·302	— 2·3113	— 5·2542 [1])	2·273
0·308	— 2·2468	— 5·0729 [1])	2·258
0·316	— 2·1646	— 4·8983 [1])	2·263
0·323	— 2·0960	— 4·7331 [1])	2·258
0·331	— 2·0212	— 4·5746 [1])	2·263
0·338	— 1·9586	— 4·4235 [1])	2·259
0·345	— 1·8985	— 4·2785 [1])	2·254
0·353	— 1·8329	— 4·1398 [1])	2·258
0·360	— 1·7778	— 3·9970 [1])	2·248
0·374	— 1·6738	— 3·7873 [2])	2·263
0·389	— 1·5707	— 3·5555 [2])	2·264
0·404	— 1·4752	— 3·3417 [2])	2·265
0·418	— 1·3923	— 3·1443 [2])	2·258
0·433	— 1·3095	— 2·9618 [2])	2·262
0·447	— 1·2361	— 2·7924 [2])	2·259
0·462	— 1·1645	— 2·6347 [2])	2·262
0·477	— 1·0982	— 2·4877 [2])	2·265
0·491	— 1·0358	— 2·3368 [3])	2·256
0·528	— 0·8950	— 2·0306 [3])	2·269
0·564	— 0·7724	— 1·7560 [3])	2·273
0·601	— 0·6639	— 1·5186 [3])	2·287
0·637	— 0·5694	— 1·3719 [3])	2·409
0·710	— 0·4084	— 0·9598 [3])	2·350
0·789	— 0·2771	— 0·6503 [3])	2·347
0·842	— 0·1882	— 0·4494 [3])	2·388

Der Wert von f schwankt zwischen 2·248 und 2·409 und beträgt im Mittel 2·284. Auch hier zeigen die mittels der Gleichung:

$$\log \Pi = 2{\cdot}284 \frac{\Theta - 1}{\Theta}$$

berechneten Werte von Π mit den beobachteten befriedigende Übereinstimmung.

[1]) Nach den Berechnungen von Hertz.
[2]) Nach Young.
[3]) Nach Cailletet, Collardeau und Rivière.

Die Bedeutung der van der Waalsschen Formel ergibt sich aus der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung, die kombiniert mit dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze lautet:

$$dlP = + \frac{\lambda . dT}{R . T^2}. \tag{2}$$

Setzen wir hierin $P = \Pi . P_k$ und $T = \Theta . T_k$, so erhalten wir:

$$dl\Pi = + \frac{\lambda . d\Theta}{R T_k \Theta^2}, \tag{2a}$$

und, wenn λ von Θ unabhängig angenommen wird, durch Integration:

$$l\Pi = - \frac{\lambda}{R . T_k . \Theta} + \text{konst.} \tag{3}$$

Ein Vergleich mit Gleichung (1a):

$$l . \Pi = 2{\cdot}3026 f \left(1 - \frac{1}{\Theta}\right)$$

lehrt, dass die van der Waalssche Formel mit der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung identisch wird, wenn die latente Verdampfungswärme λ von der Temperatur unabhängig ist.

Lassen wir diese Näherungsannahmen gelten, so können wir noch einen Schritt weiter gehen. Aus (2a) folgt nämlich:

$$\frac{dl\Pi}{dl\Theta} = + \frac{\lambda}{R . T_k \Theta} = + \frac{\frac{\lambda}{R . T_k}}{\Theta}, \tag{4}$$

was für konstantes λ und bei Gültigkeit der Regel von den übereinstimmenden Zuständen die Troutonsche Regel gibt. Umgekehrt lässt sich aus der Troutonschen Gleichung:

$$\frac{\lambda}{R . T} = \frac{21}{R} = 10{\cdot}5 \tag{5}$$

die Konstante $2{\cdot}3026 f$ berechnen. Es ist nämlich:

$$T = \Theta T_k = {}^2/_3 T_k \text{ [1]}$$

und daher:

$$\frac{\lambda}{R . T_k . {}^2/_3} = 10{\cdot}5,$$

also:

$$\frac{\lambda}{R . T_k} = 7{\cdot}0,$$

während wir für Fluorbenzol $2{\cdot}3026 f = 6{\cdot}8$, also in sehr guter Übereinstimmung fanden.

Anderseits bestätigt sich aber die Behauptung Happels, dass der Wert von f von der Molekularkonstitution abhängig sei; denn wir fanden

[1] Nach Guldberg.

im Mittel für:

für Fluorbenzol	$f = 2{\cdot}93$
für Quecksilber	$f = 2{\cdot}28$

Eine genauere Betrachtung der vorstehenden Tabellen zeigt, dass f tatsächlich von Θ abhängig zu sein scheint, indem es mit wachsendem Θ anfangs abnimmt, dann ein Minimum erreicht und schliesslich wieder steigt. Um $f = f(\Theta)$ zu ermitteln, wollen wir es in eine dem Minimalwerte von f entsprechende Konstante f_1 und in ein veränderliches Glied Δf zerlegen:

$$f = f_1 + \Delta f.$$

Für Fluorbenzol liegt der Minimalwert $f = 2{\cdot}89$ bei $\Theta = 0{\cdot}690$, und wir finden für Δf:

Θ	$\Theta - 0{\cdot}690$	Δf
0·478	— 0·203	0·175
0·517	— 0·173	0·142
0·543	— 0·147	0·130
0·572	— 0·118	0·090
0·605	— 0·085	0·064
0·640	— 0·050	0·042
0·656	— 0·034	0·030
0·683	— 0·007	0·030
0·702	+ 0·012	0·007
0·733	+ 0·043	0·003
0·757	+ 0·067	0·004
0·777	+ 0·087	0·009
0·794	+ 0·107	0·013
0·809	+ 0·119	0·015
0·832	+ 0·142	0·030
0·846	+ 0·156	0·025
0·867	+ 0·177	0·056
0·893	+ 0·203	0·073
0·929	+ 0·239	0·119
0·958	+ 0·268	0·146
0·973	+ 0·283	0·190
0·983	+ 0·293	0·250
0·992	+ 0·302	0·260
1·000	+ 0·310	?

Die Beziehungen zwischen Δf und Θ lassen sich, wie Fig. 1 zeigt, sehr gut für niedere Temperaturen durch eine gerade Linie, für höhere aber durch einen Kreis, dessen Mittelpunkt bei $\Theta = 0{\cdot}690$ und $\Delta f = 0{\cdot}310$ liegt, und dessen Halbmesser $r = 0{\cdot}31$ ist, darstellen[1]).

[1]) Letztere Kurve ist streng genommen wohl keine geschlossene Linie, sondern etwa eine Parabel oder gleichseitige Hyperbel, der sich jedoch in dem uns interessierenden Stücke ein Kreis sehr gut anschmiegt.

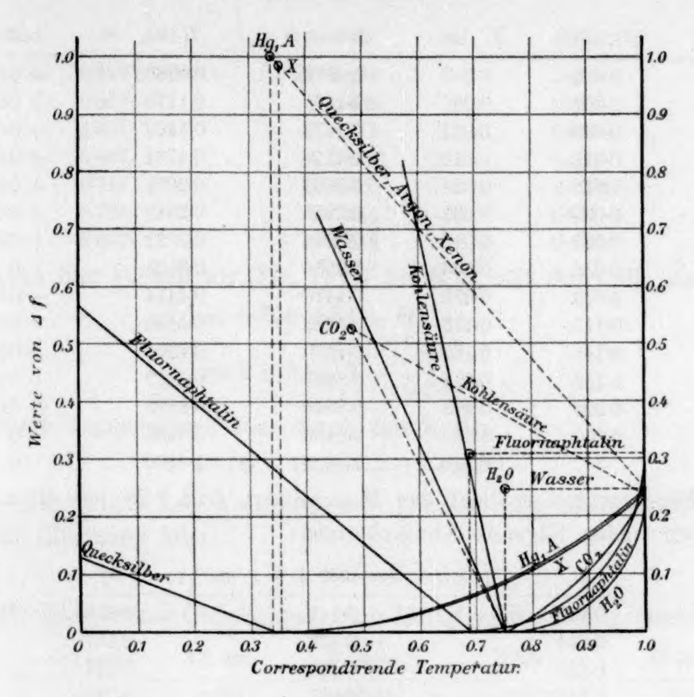


Fig. 1.

Die Gleichung der Geraden lautet:

$$\Delta f = 0{\cdot}8143\,(0{\cdot}69 - \Theta),$$

$$= 0{\cdot}562867\left(1 - \frac{\Theta}{0{\cdot}69}\right),$$

während wir für den Kreis:

$$0{\cdot}0961 = (\Theta - 0{\cdot}69)^2 + (0{\cdot}31 - \Delta f)^2$$

haben. Aus letzterm folgt:

$$\Delta f = 0{\cdot}31 \pm \sqrt{0{\cdot}0961 - (\Theta - 0{\cdot}69)^2}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen berechnen sich folgende Werte:

Θ	Δf, beob.	Δf, ber.	Π beob.	Π ber.	Differenz
0·487	0·175	0·165	0·000589	0·000607	— 0·000018
0·517	0·142	0·142	0·001472	0·001437	+ 0·000035
0·543	0·130	0·120	0·002944	0·002329	+ 0·000615
0·572	0·090	0·096	0·005888	0·005969	— 0·000081
0·605	0·064	0·069	0·01178	0·01174	+ 0·00004
0·640	0·042	0·041	0·02241	0·02245	— 0·00004
0·656	0·030	0·028	0·02944	0·02952	— 0·00008
0·683	0·030	0·006	0·04416	0·04529	— 0·00087
0·702	0·007	0·003	0·05888	0·05931	— 0·00043

Θ	Δf, beob.	Δf, ber.	Π beob.	Π ber.	Differenz
0·733	0·003	0·003	0·08832	0·08833	— 0·00001
0·757	0·004	0·007	0·1178	0·1175	+ 0·0003
0·777	0·009	0·012	0·1472	0·1469	+ 0·0003
0·794	0·013	0·018	0·1766	0·1761	+ 0·0005
0·809	0·015	0·024	0·2061	0·2051	+ 0·0010
0·832	0·030	0·035	0·2355	0·2349	+ 0·0006
0·846	0·025	0·042	0·2944	0·2923	+ 0·0021
0·867	0·056	0·056	0·3533	0·3533	0
0·893	0·073	0·075	0·4416	0·4414	+ 0·0002
0·929	0·119	0·113	0·5888	0·5895	— 0·0007
0·958	0·146	0·151	0·7360	0·7357	+ 0·0003
0·973	0·190	0·184	0·8257	0·8217	+ 0·0040
0·983	0·250	0·209	0·8846	0·8839	+ 0·0007
0·992	0·260	0·240	0·9436	0·9436	0
1·000	?	0·310	1·0000	1·0000	0

Für Quecksilber liegt der Minimalwert $f = 2·25$ bei $\Theta = 0·33$, und wir finden folgende Abweichungen:

Θ	$\Theta - 0·33$	Δf
0·199	— 0·141	0·051
0·214	— 0·126	0·157
0·227	— 0.113	0·023
0·243	— 0·097	0·037
0·258	— 0·082	0·034
0·272	— 0·068	0·023
0·280	— 0·060	0·029
0·287	— 0·053	0·024
0·294	— 0·046	0·018
0·302	— 0·038	0·023
0·308	— 0·032	0·008
0·316	— 0·024	0·013
0·323	— 0·017	0·008
0·331	— 0·009	0·013
0·338	+ 0·002	0·009
0·345	+ 0·004	0·004
0·353	+ 0·008	0·008
0·360	+ 0·030	—0·002
0·374	+ 0·044	0·013
0·389	+ 0·059	0·014
0·404	+ 0·074	0·015
0·418	+ 0·088	0·008
0·433	+ 0·103	0·012
0·447	+ 0·117	0·009
0·462	+ 0·132	0·012
0·477	+ 0·147	0·015
0·491	+ 0·161	0·006

Θ	$\Theta - 0{\cdot}33$	Δf
0·528	+ 0·198	0·019
0·564	+ 0·234	0·023
0·601	+ 0·271	0·037
0·637	+ 0·307	0·159
0·710	+ 0·380	0·100
0·783	+ 0·453	0·097
0·842	+ 0·512	0·138

Auch hier können wir (Fig. 1) Δf für $\Theta < 0{\cdot}33$ durch die Gerade:

$$\Delta f = 0{\cdot}368\,(0{\cdot}34 - \Theta),$$

$$= 0{\cdot}12512\left(1 - \frac{\Theta}{0{\cdot}34}\right),$$

für höhere Temperaturen aber durch den Kreis:

$$1 = (\Theta - 0{\cdot}34)^2 + (1 - \Delta f)^2,$$

dessen Mittelpunkt bei $\Theta = 0{\cdot}34$ und $\Delta f = 1$ liegt, ausdrücken. Aus letzterer Gleichung folgt:

$$\Delta f = 1 \pm \sqrt{1 - (\Theta - 0{\cdot}34)^2}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen sind die folgenden Werte berechnet:

Θ	Δf, beob.	Δf, ber.	Π beob.	Π ber.	Differenz
0·199	0·051	0·052	$0{\cdot}0^9 5459$	$0{\cdot}0^9 3412$	$+ 0{\cdot}0^9 2047$
0·214	0·157	0·046	$0{\cdot}0^8 3751$	$0{\cdot}0^8 3692$	$+ 0{\cdot}0^8 0059$
0·227	0·023	0·042	$0{\cdot}0^7 1818$	$0{\cdot}0^7 2918$	$- 0{\cdot}0^7 1100$
0·243	0·037	0·036	7502	7563	− 0061
0·258	0·034	0·030	$0{\cdot}0^6 2683$	$0{\cdot}0^6 2773$	$- 0{\cdot}0^6 0090$
0·272	0·023	0·025	8223	8151	+ 0072
0·280	0·029	0·022	$0{\cdot}0^5 1379$	$0{\cdot}0^5 1438$	$- 0{\cdot}0^5 0059$
0·287	0·024	0·020	2247	2294	− 0047
0·294	0·018	0·017	3578	3597	− 0019
0·302	0·023	0·014	5569	5851	− 0282
0·308	0·008	0·012	8455	8274	+ 0181
0·316	0·013	0·009	$0{\cdot}0^4 1264$	$0{\cdot}0^4 1289$	$- 0{\cdot}0^4 0025$
0·323	0·008	0·006	1849	1868	− 0019
0·331	0·013	0·003	2663	2794	− 0131
0·338	0·009	0·001	3771	3901	− 0130
0·345	0·004	0	5266	5302	− 0036
0·353	0·008	0	7284	7440	− 0156
0·360	− 0·002	0	$0{\cdot}0^3 1007$	$0{\cdot}0^3 1000$	$+ 0{\cdot}0^3 0007$
0·374	0·013	0	1632	1714	− 0082
0·389	0·014	0·001	2783	2913	− 0130
0·404	0·015	0·002	4553	4762	− 0209
0·418	0·008	0·003	7173	7296	− 0123
0·433	0·012	0·004	$0{\cdot}0^2 1092$	$0{\cdot}0^2 1284$	$- 0{\cdot}0^2 0192$
0·447	0·009	0·006	1613	1627	− 0014

Θ	Δf, beob.	Δf, ber.	Π beob.	Π ber.	Differenz
0·462	0·012	0·008	2319	2347	— 0028
0·477	0·015	0·011	3253	3289	— 0036
0·491	0·006	0·013	4605	4529	+ 0076
0·528	0·019	0·020	9320	9296	+ 0024
0·564	0·023	0·028	0·01754	0·0 1740	+ 0·00014
0·601	0 037	0·037	3030	3032	— 0002
0·637	0·159	0·048	4247	4915	— 0668
0·710	0·100	0·075	0·1097	0·0 1123	— 0·0026
0·783	0·097	0·109	2237	2220	+ 0017
0·842	0·138	0·147	3553	3529	+ 0014

Für Argon haben wir unter Benutzung der Beobachtungen von Ramsay und Travers[1]) den Minimalwert $f = 2{\cdot}18$ und erhalten:

Π	Θ	f	Δf
0·895	0·982	2·63	0·45
0·746	0·949	2·38	0·20
0·596	0·911	2·30	0·12
0·447	0·866	2·28	0·10
0·398	0·853	2·32	0·14
0·348	0·832	2·27	0·09
0·298	0·815	2·32	0·14
0·249	0·790	2·27	0·09
0·149	0·731	2·25	0·07
0·0995	0·691	2·24	0·06
0·0746	0·665	2·24	0·06
0·0497	0·630	2·22	0·04
0·0373	0·602	2·16	0·02
0·0199	0·565	2·22	0·04
0·0174	0·556	2·20	— 0·02
0·00995	0·523	2·20	0·02
0·00746	0·506	2·18	0

Die Beobachtungen entsprechen durchaus der Kurve für höhere Temperaturen und ziemlich genau demselben Kreise, wie beim Quecksilber.

Für Xenon benutzen wir gleichfalls die Beobachtungen von Ramsay und Travers. Das Minimum von f liegt bei 2·32 und $\Theta = 0{\cdot}357$. Wir haben:

Π	Θ	f	Δf
0·874	0·981	3·01	0·69
0·690	0·940	2·53	0·21
0·598	0·916	2·44	0·12
0·414	0·865	2·46	0·14
0·368	0·846	2·38	0·06
0·322	0·831	2·45	0·15

[1]) The experimental study of Gases. London 1901.

Π	Θ	f	Δf
0·276	0·811	2·40	0·08
0·230	0·790	2·40	0·08
0·138	0·734	2·38	0·06
0·0920	0·695	2·36	0·04
0·0690	0·670	2·36	0·04
0·0460	0·636	2·34	0·02
0·0345	0·615	2·34	0·02
0·0184	0·573	2·33	0·01
0·0161	0·564	2·32	0
0·0092	0·534	2·33	0·01
0·0062	0·517	2·32	0

Auch diese Daten entsprechen der Kurve für höhere Temperaturen und lassen sich sehr gut ebenfalls durch einen Kreis darstellen, der jenem für Quecksilber und Argon ausserordentlich nahe liegt. Sein Mittelpunkt liegt bei $\Theta = 0·357$ und $\Delta f = 0·985$, seine Gleichung ist:

$$0·7921 = (\Theta - 0·357)^2 + (0·985 - \Delta f)^2;$$

also:
$$\Delta f = 0·985 \pm \sqrt{0·7921 - (\Theta - 0·357)^2}.$$

Schliesslich wollen wir noch einige dreiatomige Körper in Betracht ziehen.

Für Kohlensäure benutzen wir die Angaben von Cailletet und von Amagat:

Π	Θ	$\log \Pi$	$f = \frac{\Theta}{\Theta - 1} \cdot \log \Pi$	Δf	Beobachter:
0·01372	0·636	— 1·8626	3·470	0·720	*Cailletet*
0·02853	0·667	— 1·5447	3·106	0·326	
0·05349	0·700	— 1·2717	2·977	0·227	
0·09328	0·733	— 1·0302	2·754	0·004	
0·1406	0·766	— 0·8520	2·782	0·032	
0·1742	0·785	— 0·7590	2·775	0·025	*Amagat*
0·4705	0·897	— 0·3274	2·851	0·101	
0·6063	0·930	— 0·2173	2·887	0·137	
0·7722	0·963	— 0·1120	2·927	0·177	
0·9698	0·99556	— 0·0133	2·982	0·232	
0·9808	0·99727	— 0·084	3·073	0·323	
0·9917	0·99885	— 0·036	3·127	0·377	
1·0000	1·00000	0	—	—	

Das Minimum ($f = 2·750$) liegt etwa bei $\Theta = 0·747$. Δf lässt sich ebenso, wie in den vorigen Fällen, für niedere Temperaturen durch eine gerade Linie, für höhere aber durch einen Kreis darstellen, dessen Mittelpunkt bei $\Theta = 0·492$ und $\Delta f = 0·525$ liegt, und dessen Halbmesser $r = 0·580$ ist. Die betreffenden Gleichungen sind:

$$\Delta f = 5{\cdot}669\,(0{\cdot}747 - \Theta),$$
$$= 4{\cdot}234743\left(1 - \frac{\Theta}{0{\cdot}747}\right),$$

und: $$(\Delta f)^2 - 1{\cdot}05\,\Delta f = 0{\cdot}060775 - (\Theta - 0{\cdot}492)^2.$$

Für Wasser haben wir nach Cailletet und Collardeau:

Π	Θ	$\frac{\Theta}{\Theta-1}$	$\log \Pi$	$f = \frac{\Theta}{\Theta-1}\cdot\log\Pi$	Δf
0·005000	0·5846	— 1·4073	— 2·3010	3·238	0·038
0·02344	0·6630	— 1·9674	— 1·6320	3·211	0·011
0·07531	0·7414	— 2·8669	— 1·1231	3·220	0·020
0·1970	0·8197	— 4·5463	— 0·7055	3·207	0·007
0·2957	0·8589	— 6·0872	— 0·5291	3·221	0·021
0·4299	0·8981	— 8·6135	— 0·3666	3·231	0·031
0·6040	0·9373	— 14·9496	— 0·2190	3·273	0·073
0·8344	0·9765	— 41·553	— 0·0786	3·266	0·066
1·0000	1·0000	—	0	—	—

Die Kurve für niedere Temperaturen ist hier nur durch wenige Punkte vertreten; die für höhere Temperaturen lässt sich wieder durch einen Kreis vom Halbmesser $r = 0{\cdot}248$ darstellen. Sein Mittelpunkt liegt $\Theta = 0{\cdot}7375$ und $\Delta f = 0{\cdot}248$.

Wir kommen somit für die Dampfspannung der betrachteten Flüssigkeiten zu zwei verschiedenen empirischen Ausdrücken, je nachdem es sich um Temperaturen unter oder über einer bestimmten Grenztemperatur — wir wollen sie mit Θ_1 bezeichnen — handelt.

In ersterm Falle berechnet sich Δf, wenn wir den dem absoluten Nullpunkte entsprechenden Wert von f mit f_0 bezeichnen, zu:

$$\Delta f = \Delta f_0 \frac{\Theta_1 - \Theta}{\Theta_1} = \Delta f_0\left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_1}\right),$$

und es wird: $$\log \Pi = (f_1 + \Delta f)\left(1 - \frac{1}{\Theta}\right),$$
$$= \left[f_1 + \Delta f_0\left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_1}\right)\right]\left(1 - \frac{1}{\Theta}\right),$$

worin $\Delta f_0 = f_0 - f_1$ ist. Wir haben somit:

$$l\,\Pi = 2{\cdot}3026\left[f_1 + \Delta f_0\left(1 + \frac{1}{\Theta_1}\right) - \left(\frac{\Delta f_0 \Theta}{\Theta_1} + \frac{f_1 + \Delta f_0}{\Theta}\right)\right].$$

Den Fall $\Theta > \Theta_1$ stellt Fig. 2 dar, in welcher r den Halbmesser des Δf-Kreises, und Θ_m und F die Koordinaten seines Mittelpunktes bedeuten. Wir haben dann:

$$r^2 = (b - \Delta f)^2 + (\Theta - \Theta_m)^2,$$

und: $$\Delta f = b \pm \sqrt{r^2 - (\Theta - \Theta_m)^2}.$$

Nun ist aber: $$b = \sqrt{r^2 - (\Theta_1 - \Theta_m)^2},$$

und somit: $$\Delta f = \sqrt{r^2 - (\Theta_1 - \Theta_m)^2} - \sqrt{r^2 - (\Theta - \Theta_m)^2}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$\begin{aligned}\log \Pi &= (f_1 + \Delta f)\left(1 - \frac{1}{\Theta}\right),\\ &= \left[f_1 + \sqrt{r^2 - (\Theta_1 - \Theta_m)^2} - \sqrt{r^2 - (\Theta - \Theta_m)^2}\right]\left(1 - \frac{1}{\Theta}\right),\\ &= [F - (b - \Delta f)]\left(1 - \frac{1}{\Theta}\right),\\ &= \left[F - \sqrt{r^2 - (\Theta - \Theta_m)^2}\right]\left(1 - \frac{1}{\Theta}\right).\end{aligned}$$

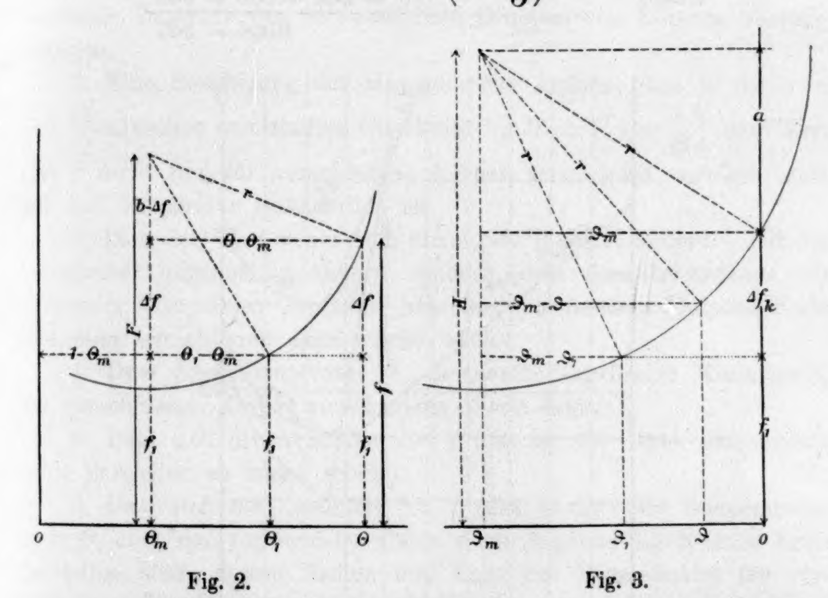


Fig. 2. Fig. 3.

Da, wie schon erwähnt, für die kritische Temperatur $l.\Pi = 0$ wird, kann es sich empfehlen, die Gleichung für die Dampftension bei höhern Temperaturen auf solche übereinstimmende Temperaturen zu beziehen, die nicht vom absoluten Nullpunkte, sondern von der kritischen Temperatur an gezählt werden (Fig. 3). Bezeichnen wir dieselben mit ϑ, so haben wir $\vartheta = 1 - \Theta$ oder $\Theta = 1 - \vartheta$. Hieraus folgt:

$$\begin{aligned} f &= f_1 + \Delta f\\ &= F - \sqrt{r^2 - (\vartheta_m - \vartheta)^2},\end{aligned}$$

und:
$$\frac{\Theta - 1}{\Theta} = -\frac{\vartheta}{1-\vartheta}.$$

Ferner haben wir:
$$\log \Pi = \frac{\vartheta}{1-\vartheta}\left[\sqrt{r^2-(\vartheta_m-\vartheta)^2}-F\right]$$
und:
$$d.l.\Pi = 2{\cdot}3026\left[\sqrt{r^2-(\vartheta_m-\vartheta)^2}+\frac{\vartheta(1-\vartheta)(\vartheta_m-\vartheta)}{\sqrt{r^2-(\vartheta_m-\vartheta)^2}}-F(1-2\vartheta)\right]\frac{d\vartheta}{(1-\vartheta)^2}.$$

Nach den vorstehenden Betrachtungen fanden wir bei:

Fluorbenzol	$F = 2{\cdot}89 + 0{\cdot}31 = 3{\cdot}20$
Quecksilber	$= 2{\cdot}25 + 1{\cdot}00 = 3{\cdot}25$
Argon	$= 2{\cdot}16 + 1{\cdot}00 = 3{\cdot}16$
Xenon	$= 2{\cdot}32 + 0{\cdot}98 = 3{\cdot}30$
Kohlensäure	$= 2{\cdot}75 + 0{\cdot}53 = 3{\cdot}28$
Wasser	$= 3{\cdot}20 + 0{\cdot}25 = 3{\cdot}45$
	Mittel $= 3{\cdot}27$

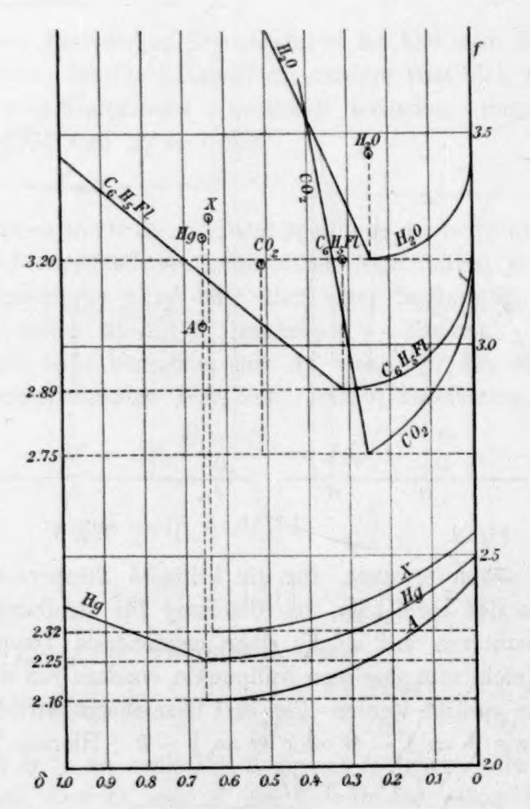


Fig. 4.

F ist daher in allen Fällen sehr gross, ja es würde fast scheinen, als ob F für alle Stoffe denselben Wert annehmen würde (Fig. 4). Anderseits kann ϑ nur zwischen 0 und ϑ_m liegen, der Bruch $\frac{\vartheta(1-\vartheta)(\vartheta_m-\vartheta)}{\sqrt{F^2-2\vartheta_m\vartheta-\vartheta^2}}$ schwankt somit zwischen Null und einem jedenfalls sehr kleinen Werte, so dass wir mit grosser Annäherung schreiben können:

$$dl\Pi = 2{\cdot}3026\left[\sqrt{r^2-(\vartheta_m-\vartheta)^2} - F(1-2\vartheta)\right]\frac{\vartheta}{1-\vartheta^2}.$$

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Betrachtungen ergaben:

1. Eine Bestätigung der bekannten Tatsache, dass die korrespondierenden Zustände nur für bestimmte Gruppen von Körpern übereinstimmen.

2. Eine Bestätigung der Happelschen Angabe, dass in der van der Waalsschen empirischen Gleichung $\log \Pi = f\left(1-\frac{1}{\Theta}\right)$ der Wert von f nicht nur für verschiedene Körper verschieden, sondern auch mit der Temperatur veränderlich ist.

3. Dass der Wert von f sich nicht, wie Happel annimmt, mit der Temperatur regelmässig ändert, sondern dass derselbe anfangs mit steigender Temperatur abnimmt, bei einer bestimmten Temperatur ein Minimum erreicht und dann wieder wächst.

4. Dass diese Temperatur Θ_1, sowie das zugehörige Minimum f_1 für verschiedene Körper verschiedene Werte besitzt.

5. Dass sich die Abnahme von f (das ist Δf) durch eine gerade Linie darstellen zu lassen scheint.

6. Dass sich die Zunahme von f (das ist Δf) für Temperaturen über Θ_1 nach den vorliegenden Daten ziemlich genau durch einen Kreis darstellen lässt, dessen Radius und Lage des Mittelpunktes für verschiedene Körpergruppen verschieden ist.

7. Bezieht man sich auf Θ und Δf als Koordinaten, so scheint es nach den vorstehenden Daten, als ob der Wert von Δf bei der kritischen Temperatur für alle Körper gleich sein könne, d. h. dass sich für $\Theta = 1$ alle diese Kreise in einem Punkte schneiden (Fig. 1).

8. Bezieht man sich auf Θ und f als Koordinaten, so liegt nach den mehrerwähnten Daten die Möglichkeit vor, dass F für alle Stoffe denselben Wert besitzen könne, dass also die Mittelpunkte der erwähnten Kreise für alle Körper in einer horizontalen Linie liegen.

9. Für die einatomigen Körper Quecksilber, Argon und Xenon scheinen die f-Kurven zusammenzufallen.

10. Im allgemeinen scheint mit wachsender Atomenzahl im Molekül der Radius r und die Entfernung des Kreismittelpunktes von der Ordinatenachse ϑ_m abzunehmen:

Körper	Atomenzahl	r	ϑ_m
Quecksilber	1	1·00	0·66
Argon	1	1·00	0·66
Xenon	1	0·985	0·643
Kohlensäure	3	0·58	0·508
Fluorbenzol	13	0·31	0·31
Wasser	3 (?)	0·248	0·248

Wasser bildet eine Ausnahme, was für einen komplizierteren Bau des Moleküls (vielleicht $6\,H_2O$) sprechen könnte.

Erklärung.

In dieser Zeitschrift, Band 55, Seite 511, findet sich eine Besprechung des dritten Bandes meines Handbuches der Spektroskopie durch Prof. Ostwald. Darin heisst es: „dem Berichterstatter hat dieser Teil im Manuskript vorgelegen, und er hatte sich seinerzeit bemüht, die ärgsten Schnitzer zu beseitigen; die übliche Anerkennung dieser Hilfe in der Vorrede hat der Verfasser unterlassen".

Dazu habe ich zu bemerken: Prof. Ostwald geht von der Annahme aus, dass ich die Bemerkungen, welche er an den Rand meines Manuskriptes geschrieben hatte, benutzt habe. Das ist ein Irrtum, ich habe sie sämtlich unberücksichtigt gelassen; die erwähnten „ärgsten Schnitzer" sind noch sämtlich vorhanden. — Ich hatte daher auch keinerlei Veranlassung, eine Hilfe an dem Buche von seiten Prof. Ostwalds dankend anzuerkennen.

Bonn, Mai 1906. **H. Kayser.**

Indem ich sehr gern dem Wunsche des Herrn Prof. Kayser willfahre, die obenstehenden Zeilen abzudrucken, möchte ich noch meiner Genugtuung darüber Ausdruck geben, dass ich mich dieser Erklärung zufolge jeder Verantwortung für den Inhalt jenes Kapitels enthoben betrachten darf, von der ich mich bisher infolge meiner mehrerwähnten, auf Prof. Kaysers Wunsch erfolgten Betätigung daran nicht ganz frei fühlte.

W. Ostwald.

Bücherschau.

Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 5: **Die Entwicklung der elektrischen Messungen** von O. Fröhlich. 192 S. Heft 6: **Elektromagnetische Schwingungen und Wellen** von J. Ritter von Geitler. 154 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 6.— und M. 4.50.

Die beiden vorliegenden Hefte sind schätzbare Bereicherungen der Sammlung. Beide behandeln Gegenstände, die dem Interessenkreise der Leser dieser Zeitschrift nahe genug liegen, um einen Hinweis zu rechtfertigen. In dem ersten erhält man von der Hand eines mitten in der Angelegenheit selbst betätigten Mannes eine klare und sehr anschauliche Darstellung der Entwicklungsgeschichte des Galvanometers und der übrigen, mit elektrischen Messungen im Zusammenhange stehenden Apparate. Derartige technisch-physikalische Entwicklungsgeschichten gemahnen an die hypothetischen Entwicklungsgeschichten der organischen Wesen, denen gegenüber sie den Vorzug der Nachweisbarkeit und Einfachheit haben, da man die zur Veränderung treibenden Kräfte in der konstanten Tendenz zur Vereinigung der einigermassen widersprechenden Forderungen der Einfachheit, Empfindlichkeit und Genauigkeit kennt. Bei der in dem Schriftchen gebotenen Kürze konnte dieser Gesichtspunkt nicht so zur Geltung gebracht werden, wie es wohl wünschenswert wäre; doch ist der Verfasser der Mann dazu, uns seinerzeit auch das ausführlichere Werk zu schenken. Dann wird auch wohl Poggendorffs Verdienst um die Erfindung des Galvanomters vollständiger gewürdigt werden.

Beiläufig sei bemerkt, dass das Kapillarelektrometer eine wohl etwas zu ungünstige Beurteilung erfährt. Ausser den Seite 94 anerkannten Vorzügen ist noch der zu nennen, dass es überaus anspruchslos bezüglich mechanischer und magnetischer Ruhe ist. Wenn man es sachgemäss wesentlich als Nullinstrument benutzt, so gibt es auch keine Zeitverluste für Depolarisation.

Das zweite Heft gibt eine sehr lebhafte, wenn auch vielleicht von Einseitigkeit nicht ganz freie Darstellung der Änderung der physikalischen Weltanschauung durch die Ausbildung von Faradays Ideen und erfüllt gleichfalls gut seinen Zweck. *W. O.*

Lehrbuch der Massanalyse zum Gebrauch in Unterrichtslaboratorien und zum Selbststudium von O. Kühling. Zweite Auflage. VII + 160 S. Stuttgart, F. Enke 1904. Preis M. 3.20.

Die gelegentlich der Anzeige der ersten Auflage dieses Werkchens bemerkten Mängel (**36**, 251) sind beseitigt worden, so dass insofern eine Verbesserung vorliegt. Einzelne Anstände sind aber noch nachgeblieben, so Seite 33 die unverständliche Bemerkung, dass bei der Anwendung von Borax statt Soda zur Titerstellung von Säuren „kleine Verunreinigungen einen geringern Einfluss ausüben“.

Die Anweisung auf Seite 137 zur Titrierung freier Halogene scheint zu zeigen, dass der Verfasser sie nie ausgeführt hat. „Chlorwasser und Bromwasser misst man direkt mit der Pipette ab; freies Brom wird ebenfalls abgemessen, nachdem mit Hilfe des Aräometers sein spezifisches Gewicht bestimmt war.“ *W. O.*

The Theory of Experimental Electricity by W. C. D. Whetham. XI + 334 S. Cambridge, University Press 1905. Preis 8 sh.

Dies Werkchen, welches einen Band der Cambridge Physical Series bildet, enthält eine experimentelle Einleitung in die Elektrik, welche unter mässiger Anwendung der höhern Mathematik den Schüler zu einer recht guten und gesunden Kenntnis des Gebiets führt. Der Verfasser hat mit Recht Wert darauf gelegt, den traditionellen Inhalt derartiger Werke mit Rücksicht auf die neuere Entwicklung der Elektrik wesentlich umzugestalten. So bringt er Elektrostatik, Magnetismus, elektrische Ströme, Induktion, aber auch elektrische Wellen, Elektrolyse, Leitung in Gasen und Radioaktivität. Dem Berichterstatter erscheint die Darstellung überall gut gelungen und auch wesentlich frei von Missgriffen zu sein. Seite 232 dürfte die Bemerkung, dass die bei sehr grosser Verdünnung auftretende Verminderung der molekularen Leitfähigkeit starker Säuren noch der Aufklärung bedürfe, nicht mehr zeitgemäss sein; es besteht wohl kein Zweifel mehr, dass es sich um einen Neutralisationsvorgang durch Verunreinigungen des Wassers handelt.

W. O.

Über die Errichtung eines Museums von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik in München von W. von Dyk. 40 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1905. Preis M. 2.—.

Den Inhalt dieses schön ausgestatteten Quartheftes bildet die erweiterte Wiedergabe einer Rektoratsrede an der Münchener technischen Hochschule. Bekanntlich ist, in erster Linie durch die aufopfernde Hingabe O. von Millers, aber unter reger Beteiligung des Verfassers der vorliegenden Schrift, bereits alles Erforderliche geschehen, um demnächst in München ein Museum grössten Stils zu errichten, welches so vollständig wie möglich die Entwicklungsgeschichte der Wissenschaft und Technik zur Anschauung bringen soll. Sehr bedeutende Mittel sind für diesen Zweck vom Reich, von Bayern und von der Stadt München zur Verfügung gestellt worden, und aus den Kreisen der Wissenschaft wie der Technik sind persönliche Darbringungen grossen Umfanges erfolgt, die von einer ganz ungewöhnlichen Bereitwilligkeit zur Förderung des Gedankens Kunde geben. Inzwischen ist der Name der künftigen Anstalt in „Deutsches Museum“ umgeändert worden, und ein Preisausschreiben zur Erlangung geeigneter Baupläne ist erlassen.

Die vorliegende Schrift enthält auf breiter Grundlage eine Darlegung der Zwecke und Formen jenes Planes, derzufolge in nicht langer Frist Deutschland das besteingerichtete und grossartigste Institut dieser Art besitzen wird. Es wird ein lautredendes Zeugnis sein für die in Deutschland heimische und für unsere Kultur typische enge Vereinigung von Wissenschaft und Technik. *W. O.*

Über Heizwertsbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe von Th. Immenkötter. 97 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1905. Preis M. 3.—.

Das Werkchen enthält zunächst eine Geschichte der Brennwertbestimmungen mit Abbildungen der benutzten Apparate und kurzer Kritik, die indessen nicht tief genug gehen dürfte, und in seinem grössern Teile Versuchsergebnisse über das Verhalten des Kalorimeters von Junker, unter dessen Leitung diese Versuche durchgeführt wurden. Das fragliche Kalorimeter beruht auf dem Durchflussprinzip: es wird der stationären Wärmeentwicklung ein stationärer Wasserstrom entgegengeschickt, dessen Temperaturerhöhung gemessen wird. Die Bestimmung der Menge des Verbrannten und des durchgegangenen Wassers liefert die übrigen Elemente. Der Vorteil dieses Prinzips liegt darin, dass die Messung unter stehenden Verhältnissen gemacht wird, und überall, wo solche vorliegen oder erreichbar sind, hat dies Verfahren grosse Vorzüge. Beruht doch z. B. die Kalorimetrie der Lebewesen, die in letzter Zeit eine so bemerkenswerte Entwicklung erfahren hat, auf der Anwendung des gleichen Prinzips.

Der Verfasser legt an der Hand ausführlicher Versuchsprotokolle das Verhalten des Junkerschen Kalorimeters dar. Wenn auch die rechnerische Technik der Fehleruntersuchung nicht ganz einwandfrei erscheint, so sind doch die erhaltenen Ergebnisse recht überzeugend für die Brauchbarkeit und erhebliche Genauigkeit des Apparats. Für die Einführung genauer Messungen in die praktische Kalorimetrie der Brennstoffe bedeutet dieser jedenfalls einen bemerkenswerten Fortschritt. *W. O.*

Physikalische Krystallographie. Eine Einführung in die krystallographische Kenntnis der wichtigsten Substanzen von P. Groth. Vierte, neubearbeitete Auflage. XIV + 820 S. Mit 750 Textfig. und 3 Tafeln. Leipzig, W. Engelmann 1905. Preis M. 19.—.

Den Lesern dieser Zeitschrift ist der „Groth" ein wohlbekannter Freund, dem sie von jeher für klare und präzise Belehrung in dem grossen Gebiete der chemischen Kristallographie zu Danke verpflichtet waren. Jede neue Auflage bringt ein Zeugnis von dem unermüdlichen Eifer des Verfassers, sein längst klassisch gewordenes Werk auf der Entwicklungshöhe zu halten, die dem inzwischen erreichten Stande der Wissenschaft entspricht. So darf es genügen, auf das Erscheinen der vorliegenden neuen Auflage hinzuweisen und zu betonen, dass sich diese wiederum als eine vielfach verbesserte erweist. *W. O.*

Dr. J. Fricks physikalische Technik oder Anleitung zu Experimentalvorträgen, sowie zur Selbstherstellung einfacher Demonstrationsapparate. Siebente, vollkommen umgearbeitete und stark vermehrte Auflage von O. Lehmann. In zwei Bänden. Erster Band, zweite Abteilung, S. 631—1631. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 24.—.

Beim Erscheinen des zweiten Teils des ersten Bandes, der volle tausend Seiten umfasst, sei auf die Besprechung des ersten Teils hingewiesen. Auch hier findet sich eine ausserordentliche Fülle einzelner Erfahrungen und ein überwältigender Reichtum von Material, der aber durch einen entsprechend reichlich bemessenen Umfang erkauft ist. Der Inhalt ist durch die Mechanik geführt,

und ein Kapitel über Thermodynamik macht den Schluss. Überlegt man, dass noch die ganze Optik, Thermik und Elektrik aussteht, so kommt man zu dem Ergebnis, dass das fertige Werk eine ganze Bibliothek darstellen wird.

W. O.

Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 7: **Die neuere Entwicklung der Kristallographie** von H. Baumhauer. 184 S. Preis M. 4.—. — Heft 8: **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie** von A. Werner. 189 S. Preis M. 5.—. — Heft 9: **Die tierischen Gifte** von E. S. Faust. 248 S. Preis M. 6.—. — Heft 12: **Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie** von G. Jäger. 121 S Preis M. 3.50. — Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1905—1906.

Die neu vorliegenden Hefte der bekannten Sammlung sind erfreuliche Bereicherungen derselben. Indem die behandelten Gegenstände nicht allzu grosse Teile der Wissenschaft umfassen, ist ein genügendes Eingehen auf sachliche Einzelheiten ermöglicht. Dadurch kommen auch anspruchsvollere Leser auf ihre Rechnung, wie denn die Darstellung sich zwar nicht ausschliesslich an den Fachmann wendet, aber doch eine allgemeine naturwissenschaftliche Bildung voraussetzt.

So bringt die Einführung in die Kristallographie von Baumhauer eine sehr willkommene Ergänzung der Lehrbücher der Chemie und Physik, in denen naturgemäss aus Raumrücksichten nur eine ganz oberflächliche Skizze dieses Gegenstandes gegeben werden kann. Die Darstellung beruht auf der modernen Symmetrieauffassung und ist durchweg klar und sachgemäss. Vielleicht hilft dies Büchlein wieder, genauere Kenntnis der Kristallographie unter den Chemikern zu verbreiten, die vor einem halben Jahrhundert so selbstverständlich war und inzwischen fast ganz verloren gegangen ist.

In dem Hefte über anorganische Chemie legt der verdiente Förderer der Lehre von den komplexen Metallverbindungen seine Anschauungen dar. Sie sind eine Erweiterung oder Umbildung der Strukturanschauungen der organischen Chemie und als solche vielleicht ein wenig mit dem hybriden Charakter der Zwitterbildungen ausgestattet. Es ist ja bekannt, dass alle Konstitutionsbestimmungen und -beweise, die auf „rein chemischem" Wege erbracht werden, auf der Voraussetzung beruhen, dass bei den als Grundlage benutzten Vorgängen die Konstitution des Produkts mit der des Ausgangsstoffes übereinstimmt. Wenn zwei verschiedene Reaktionsreihen derart zu verschiedenen Ergebnissen führen, so wird in einem der beiden Fälle eine „Atomverschiebung" angenommen. Das ist offenbar eine nicht sehr exakte Grundlage, wenn sie auch ausgereicht hat, um ein die Bewohner befriedigendes Gebäude der organischen Chemie darauf zu bauen. Der Verfasser betont allerdings die Verschiedenheit seiner Anschauungen von denen der Strukturchemie; für den aber, der jenseits von beiden steht, erscheint der Unterschied nicht sehr bedeutend. Um Zählung von Bindungseinheiten, oder wie man sonst die symbolischen Striche nennen mag, welche die Atomzeichen vereinigen, handelt es sich doch immer wieder. Und wenn es beispielsweise Seite 137 nach der hypothetischen Beseitigung eines Widerspruchs gegen gewisse theoretische Schlüsse durch die Annahme von doppelten Wassermolekülen in den Hydraten zum Schlusse heisst: „In welcher Weise aber die von den Grenztypen mit sechs

Doppelwassermolekülen derivierenden wasserärmern Hydrate entstehen, ob durch Austritt einzelner Doppelwassermoleküle oder durch Abgabe einzelner Wassermoleküle aus den Wasserdoppelmolekülen, ist eine Frage, für deren Lösung noch keine Untersuchungsmethoden zur Verfügung stehen", so haben wir wieder ein typisches Beispiel für die Entstehung von Scheinproblemen durch unmässige Bilderbenutzung. Schon Leibnitz hat vor bald einem Vierteljahrtausend den Grundsatz aller wissenschaftlichen Schematisierung aufgestellt, dass Dinge, die man nicht unterscheiden kann, als gleich anzusehen sind. Es ist also jedesmal ein Zeichen für die Unzweckmässigkeit einer hypothetischen Veranschaulichung, wenn sie auf Verschiedenheiten führt, denen keine erforschbaren Tatsachen entsprechen.

Ähnlich wären die Bemerkungen, die zum Heft 12 über die Fortschritte der kinetischen Gastheorie zu machen sind. Der Verfasser, der den Ausbau dieser Hypothese zu der Hauptaufgabe seiner wissenschaftlichen Tätigkeit gemacht hat, konstatiert, dass diese längere Zeit stark in Misskredit geraten war. Bei der allgemeinen Begeisterung, mit der sie vor dreissig Jahren aufgenommen wurde, und bei der so gut wie widerstandslosen Beeinflussung, welche die inzwischen erwachsene Generation von Physikern und Chemikern im Sinne dieser Hypothese erfahren hat, muss allerdings ein sehr erheblicher Grad von Unfruchtbarkeit und Unzweckmässigkeit vorhanden gewesen sein, um einen solchen Erfolg zu bewirken. Ob es jetzt besser geworden ist, wo die Hypothese von der atomistischen Struktur der Elektrizität das Feld beherrscht und reichliche Anregung bringt, mag der Zukunft zur Entscheidung überlassen bleiben; zunächst hat die Elektronenlehre, wie bekannt, im höchsten Masse zersetzend auf die materiellen Atome gewirkt. Und wenn Seite 109 nicht ohne Genugtuung bemerkt wird, dass die unter vereinfachenden Annahmen thermodynamisch entwickelte Dampfdruckformel sich auch kinetisch ableiten lässt, so braucht man nur zu vergleichen, wie die erste Ableitung auf einer Seite erledigt ist, während die andere selbst unter Abzählung anderweit gegebener und hier nur angeführter Entwicklungen mindestens sechs beansprucht, um ein höchst anschauliches Bild von dem Werte der beiden Methoden zu gewinnen. So muss der Berichterstatter bekennen, dass auch dieser Versuch ihn nicht aus seiner skeptischen Stimmung gegenüber der kinetischen Hypothese zu bringen vermocht hat. Aber die Wissenschaft ist von allen Gebieten menschlicher Betätigung das freieste und daher menschlichste, und so sei jedem das Werkzeug gegönnt, mit dem er die besten Erfolge zu erzielen hofft.

Das Heft über die tierischen Gifte bewegt sich im Gegensatze zu den beiden vorher genannten auf rein erfahrungsmässigem Boden, freilich hauptsächlich um zu zeigen, wie gering unsere Erfahrungen hier noch sind, und wie wertvoll ihre Erweiterung wäre. Es ist in der Tat ein sehr wenig bekanntes Feld der biologischen Chemie, über welches wir hier eine sachkundige und anregende Übersicht gewinnen, und es ist dringend zu hoffen, dass es dem Verfasser gelingen möge, Mitarbeiter auf diesem dankbaren Boden zu finden. Von allen Teilen der angewandten Chemie ist heutzutage vielleicht keiner kalifornischer, d. h. mehr schnelle und erstaunliche Ausbeute versprechend, als die biologische Chemie, und die jungen Fachgenossen werden sicher gut tun, ihre Kräfte in solcher Richtung zu betätigen.

So finden wir in den neuen Bänden der Sammlung die mannigfaltigste Anregung und Belehrung. Die Hefte 9, 10 und 11, die in der Reihe fehlen, befinden sich unter der Presse. *W. O.*

Sylva Sylvarum von August Strindberg. Zweite Auflage. 181 S. Berlin und Leipzig, H. Seemann Nachfolger o. J. Preis M. 2.—.

Dies ist ein Buch, welches in chemischen Kreisen mit grossem Vergnügen gelesen werden wird, da es für Bierzeitungen zu Stiftungsfesten und dergl. reichlichste Anregung liefert. Der Verfasser hat sich, wie bekannt, als ästhetischer Schriftsteller einen nicht geringen Ruhm erworben, und seine literarischen Vorzüge machen sich natürlich auch bei diesen chemischen und physikalischen Phantasien geltend. Es handelt sich um Aufzeichnungen gelegentlicher Einfälle, Stimmungen und Analogien, wie sie sich beim ungeregelten Gang der Phantasie, z. B. im Halbschlafe, einstellen, und der Verfasser hat sich eine bemerkenswerte Fähigkeit erworben, diese Phantasien festzuhalten und mitzuteilen. Im Grunde seiner Seele scheint er aber daneben die Hoffnung zu hegen, dass er auf solche Weise reelle wissenschaftliche Funde gemacht hätte; hierauf lassen wenigstens die eifrigen Hinweise auf die Fälle schliessen, wo er den gleichen Einfällen bei andern Autoren begegnet. Dem Berichterstatter ist es nicht gelungen, entwicklungsfähige Keime zu beobachten. Er findet, dass der Künstler, welcher die Umschlagzeichnung entworfen hat, sehr glücklich den Inhalt ausgedrückt hat. Die Zeichnung stellt einen Knaben vor, der nach einem Schmetterling hascht. Der Knabe ist natürlich der Autor; der Schmetterling aber ist ein Vogel, der aus einer Raupe entstanden ist, die sich von Kohl genährt hat.

Der Übersetzer der ursprünglich teils schwedisch, teils französisch geschriebenen Schriften besitzt leider keine genügenden naturwissenschaftlichen Kenntnisse; so hat er gelegentlich seine Vorlage nicht verstanden und vielen Unsinn aus eigener Fabrik zugefügt. *W. O.*

Handbuch der anorganischen Chemie. In vier Bänden unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von R. Abegg. Zweiter Band, zweite Abteilung. IX + 700 S. Leipzig, S. Hirzel 1905. Preis M. 24.—.

Zu der Zeit, als der Berichterstatter noch die Herstellung der zweiten Auflage seines Lehrbuchs der allgemeinen Chemie für eine leichte Sache hielt, hat er sich gelegentlich mit der Frage beschäftigt, was er schreiben solle, nachdem dieses Buch fertig geworden wäre. Die Frage ist gegenstandslos, denn inzwischen ist die zweite Auflage noch nicht fertig, die dritte aber notwendig geworden, doch ist es ihm eine grosse Beruhigung, in dem vorliegenden Bande zu sehen, wie gut der Gedanke ausgeführt wird, der ihm damals als nächste Aufgabe gekommen war: nämlich die Ergebnisse der physikalischen Chemie auf die Darstellung der gesamten Kenntnisse im anorganischen Gebiete anzuwenden. Bei jeder erheblichen Wendung der Wissenschaft entsteht so viel neue Arbeit, die an dem alten Bestand ausgeführt werden kann und muss, dass meist während einer Reihe von Jahren solche zutage liegende Arbeit nur deshalb nicht getan wird, weil es an Händen dafür fehlt. Hier wird nun endlich an einer sehr wichtigen Stelle aufgeräumt, und den Arbeitsgenossen wird der alte Besitzstand in neuer Ordnung und Beleuchtung vorgeführt, wobei es natürlich nicht fehlen kann, dass einerseits alter und unbrauchbar gewordener Kram ausgekehrt und anderseits mancher vergessene Schatz in seiner Beziehung und Bedeutung erkannt wird. Ebenso finden sich gelegentlich dringliche Fragen, die sich aus der neuen Ordnung ergaben, neu beantwortet.

Der vorliegende Teil des grossen Unternehmens enthält die Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems, und zwar, nach einer allgemeinen Übersicht des Herausgebers, Beryllium und Magnesium von Dawson, Calcium von Sackur, Mörtel von Rohland, Strontium und Baryum von Sackur, Radium von Marckwald, Zink und Kadmium von Drucker, Quecksilber von Ley. Zu jedem Elemente sind die Atomgewichtsbestimmungen von B. Brauner kritisch bearbeitet worden.

Der Name des Herausgebers ist eine Bürgschaft dafür, dass das Werk durchaus dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft gemäss aufgefasst ist und ausgeführt wird. So finden wir zu jedem Elemente die Ionen verzeichnet und beschrieben, die es bildet, und an dem traditionellen Material ist ausgiebig physikochemische Kritik geübt. Es ist sehr erfreulich, gelegentlich der Durchsicht zu sehen, wie die neuern Fortschritte unserer Wissenschaft nicht nur an einzelnen seltenen Orten, sondern immer wieder herangezogen werden müssen, um den beobachteten Einzeltatsachen Zusammenhang und Bedeutung zu geben. An einzelnen Stellen wird der eine oder andere vielleicht anderer Meinung sein, aber bei weitem in den meisten Fällen besteht kein Zweifel, dass die von den Mitarbeitern zur Geltung gebrachten Auffassungen auch die richtigen sind.

So ist es insgesamt eine hocherfreuliche Erscheinung, die wir hier vor uns haben. Es braucht nur noch die Hoffnung ausgesprochen zu werden, dass das neue Handbuch der anorganischen Chemie seinen Vorgängern nicht nur in bezug auf den wissenschaftlichen Standpunkt, sondern auch in bezug auf Geschwindigkeit und Regelmässigkeit des Erscheinens überlegen sich erweisen möchte. Wir haben doch inzwischen die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens in ihren allgemeinen Umrissen kennen gelernt und müssen nun zeigen, dass wir sie anzuwenden verstehen. *W. O.*

Moderne Chemie von W. Ramsay. II. Teil: Systematische Chemie. Deutsch von M. Huth. S. 155—395. Halle a./S., W. Knapp 1906. Preis M. 3.—.

Dies ist der zweite, systematische Teil des Lehrbuchs, dessen erster, theoretischer Teil vor einiger Zeit angezeigt worden ist. Es ist überaus erfrischend, die Unabhängigkeit der Auffassung und Darstellung zu beobachten, welche der berühmte Autor in diesem Büchlein zur Geltung bringt. An Stelle der üblichen Anordnung, wonach zu jedem Elemente die entsprechenden Sauerstoff-, Wasserstoff-, Halogen- usw. -Verbindungen abgehandelt werden, nimmt er nach einer allgemeinen Beschreibung der Darstellungsweisen der Elemente deren Eigenschaften durch, sodann die der Hydride, der Haloide, der Oxyde und Hydroxyde usw. Es ist mit andern Worten die zweidimensionale Mannigfaltigkeit der binären Verbindungen nach der andern Seite in die lineare der Lehrbuchsdarstellung aufgereiht, als dies gewöhnlich geschieht. Dadurch, dass derart jedesmal sehr viele Verbindungen unter eine Überschrift kommen, wird die Vergleichung sehr erleichtert, und treten die Ähnlichkeiten nach der andern Seite mehr in den Vordergrund. Ob sich eine derartige Darstellung zur ersten Einführung eignet, kann vielleicht bezweifelt werden, doch ist natürlich für jeden, der die Wissenschaft auf andere Weise kennen gelernt hat, das Urteil durch Gewohnheit getrübt.

Wie dem auch sei, das Büchlein wird sicher die lebhafteste Aufmerksamkeit erregen, und seine Lehren werden auch bei uns auf fruchtbaren Boden fallen.

W. O.

Lehrbuch der Physik von O. D. Chwolson. Dritter Band: Die Lehre von der Wärme. Übersetzt von E. Berg. XI + 988 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 16.—.

Die Eigentümlichkeiten und Vorzüge dieses Lehrbuchs sind bereits bei Gelegenheit früherer Anzeigen gekennzeichnet worden. Der vorliegende Wärmeband bringt vielfach Material, das wir gewohnt sind, in der allgemeinen Chemie zu behandeln, so die Lehre von den Formarten und den Lösungen. In diesen Teilen wird man vielleicht ein wenig die strengere Systematik vermissen, die hier auf Grund des Phasengesetzes möglich und auch bereits durchgeführt ist, wenn auch wie immer das Bestreben des Verfassers, den neuesten Fortschritten der Wissenschaft ihren passenden Platz anzuweisen, die lebhafteste Anerkennung verdient.

Auseinandersetzungen liessen sich natürlich an manche Stellen des Bandes knüpfen, doch handelt es sich meist mehr um Gegensätze zwischen dem Berichterstatter und der üblichen Auffassung, als um Gegensätze des Verfassers zu der letztern. So erscheint beispielsweise die von vornherein gegebene Definition der Wärme als einer Bewegung der Moleküle wegen ihres hypothetischen Charakters als methodisch unzulässig. Man kann über den grössern oder geringern Wahrscheinlichkeitsgrad dieser Hypothese verschiedener Meinung sein, aber schwerlich darüber, dass man die Darstellung eines ganzen Wissenschaftsgebietes nicht auf eine unbewiesene Hypothese bauen darf, wenn die Möglichkeit vorliegt, sie auf Tatsachen der unmittelbaren Beobachtung, wie die der Temperatur, aufzubauen. Die Hypothese muss, wenn man sie einführen will, jedenfalls später eingeführt werden, nachdem das Tatsachenmaterial bereits festgestellt worden ist. Sonst wird beim Schüler unvermeidlich jene Verwechslung von Tatsachen und Hypothesen entwickelt, an der so viele Naturforscher leiden. *W. O.*

Researches on the Affinities of the Elements and on the Causes of the Chemical Similarity and Dissimilarity of Elements and Compounds by Geoffrey Martin. 287 S. London, J. & A. Churchill 1905. Preis M. 16.—.

Denkt man sich die Elemente in der üblichen Weise in wiederholten Reihen gemäss dem periodischen System auf einer horizontalen Tafel angeordnet und ihre Affinitäten gegenüber einem bestimmten Element als Vertikale an dem Platz jedes einzelnen Elements eingetragen, so erhält man eine Anzahl von Punkten im Raume, durch die man eine zusammenhängende Fläche legen kann. Jedem Element kommt eine derartige Affinitätsfläche zu; auch ergibt sich bald, dass man eine zusammenhängend verlaufende Fläche erst erhält, wenn man die paaren und unpaaren Reihen gesondert behandelt; demgemäss hat jedes Element zwei derartige Flächen, die einander teilweise durchdringen. Endlich sind die Affinitäten bekanntlich verschieden, je nach der Valenz, mit der sich das Element betätigt; nimmt man als Maximum an, dass jedes Element ein- bis achtwertig sein kann, so wächst die Zahl der Affinitätsflächen auf sechzehn für jedes Element, die Gesamtzahl also auf insgesamt rund zwölfhundert Flächen.

Diese Flächen, soweit sie konstruiert worden sind, haben im allgemeinen die Gestalt einer einfachen oder doppelten Welle; der Wellenkamm liegt, je nach der Natur des Elements, an verschiedenen Stellen. Solche Elemente, die man seit jeher als ähnlich angesehen hat, wie z. B. die Halogene, zeigen ähnliche Gestalten der Affinitätsfläche, d. h. ihre Affinitäten zu den verschiedenen Elementen sind

untereinander annähernd proportional. Im übrigen ergibt sich, dass von einer Unterscheidung chemisch tätiger und chemisch träger Elemente nicht wohl die Rede sein kann; so gut wie alle Elemente haben ihre starken und ihre schwachen Affinitäten, nur liegen diese einmal bei den bekannten und das andere Mal bei den wenig bekannten Verbindungen. Die Fähigkeit eines Elements, mit sich selbst in Verbindung zu treten, ordnet sich ganz gut in die allgemeine Affinitätsfläche ein, und je nachdem dieser Punkt auf den Wellenkamm oder das Wellental fällt, ist diese Fähigkeit stark oder schwach entwickelt.

Alle diese Dinge und noch viele andere bringt das eigenartige Buch. Es ist ein ganz junger Forscher, der es geschrieben hat, und neben ungemein bebeachtenswerten Beobachtungen, die sich ihm aus der angedeuteten originellen Betrachtungsweise ergeben haben, findet man mechanistisch-hypothetische Vorstellungen, die man schwerlich wird annehmen wollen. Die schwierigste Frage ist natürlich, wie die Affinität zahlenmässig auszudrücken sei. Der Verfasser hat hierfür in erster Linie die thermochemischen Daten benutzt, denn obwohl er sich ganz klar darüber ist, dass sie kein unmittelbares Mass der Affinität sind, glaubt er doch mit Recht, dass sie im Verein mit den Tatsachen des chemischen Gleichgewichts und der gegenseitigen Verdrängung der Elemente aus ihren Verbindungen genügende Anhaltspunkte für eine erste Skizze geben können.

Natürlich liegen die oben auf rund 1200 geschätzten Affinitätsflächen nicht alle vor. Es sind einige dreissig solche Flächen nach ihren Daten und in graphischer Darstellung mitgeteilt worden, die sich auf die unpaarigen Reihen der Elemente (*Li*, *Na*, *Cu*..., *Be*, *Mg*, *Zn* usw.) beziehen, und wir glauben es dem Verfasser gern, dass bereits die Herstellung dieser Flächen eine sehr grosse Arbeit gekostet hat. Auf den Berichterstatter haben sie die Wirkung hervorgebracht, dass sie tatsächlich etwas zu bedeuten haben, und dass hier ein Versuch vorliegt, der die ernsteste Beachtung und Förderung verdient. Wird man auch mancherlei von den sehr weit reichenden Gedanken des Verfassers ablehnen, so wird man doch anderseits anerkennen müssen, dass hier eine nicht gewöhnliche wissenschaftliche Phantasie, das Wort in seinem besten Sinne genommen, sich betätigt hat, die erhebliche weitere Leistungen erwarten lässt. *W. O.*

Das physikalische Praktikum des Nichtphysikers. Theorie und Praxis der vorkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist. Zum Gebrauche in den Übungen der Hochschulen und in der Praxis von F. Grünbaum und R. Lindt. XIII + 386 S. Leipzig, G. Thieme 1905. Preis M. 6.—.

Innerhalb des durch den Untertitel angegebenen Zweckgebietes wird das vorliegende Büchlein angemessene Verwendung finden, denn soweit der Berichterstatter es durchgesehen hat, ist es von Fehlern frei und sehr praktisch für den, der wenig Zeit hat, eingerichtet. Vielleicht darf es sogar solchen Chemikern empfohlen werden, welche entschlossen sind, sich nicht viel um physikalische Chemie zu kümmern. Die andern werden allerdings den Kohlrausch vorziehen.

W. O.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

